COMPTES RENDUS

(DOKLADY)

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

NOUVELLE SÉRIE

1937

VOLUME XVI

№ 5

ÉDITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
MOSCOU

AVIS AUX AUTEURS

Les «Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS» paraissent tous les dix jours, neuf numéros formant un volume d'environ 500 pages pourvu d'une table des matières.

Les «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS» publient des communications courtes précisant l'essentiel des travaux plus volumineux en préparation. Ces articles, ne dépassant pas comme règle dix mille signes typographiques, sont donnés en l'une des trois langues: français, anglais, allemand. Ils embrassent les sciences mathématiques, physiques, naturelles et techniques, reproduisant les résultats de recherches scientifiques actuellement en cours ou à peine achevées qui représentent les plus récentes données de l'investigation scientifique.

Les auteurs ont droit chacun à 25 extraits gratuits.

Les manuscrits doivent être adressés à la Rédaction des «Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS» — Moscou, oulitza Koujbysheva, 8.

15 août

COMPTES RENDUS

(DOKLADY)

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

COMITÉ DE RÉDACTION

A. Borissiak, de l'Académie, A. Fersman, de l'Académie, A. Frumkin, de l'Académie, A. Richter, de l'Académie, S. Wawilow, de l'Académie

NOUVELLE SÉRIE

5-me année

Paraissant tous les dix jours

1937

VOLUME XVI, № 5

TABLE DES MATIÈRES

Pages

MATHÉMATIQUES

G. Ambarzumian. Verteilungskurven der Wahrscheinlichkeiten, welche im Limit die Verteilungskurven von Pearson ergeben 251

PHYSIQUE

S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie. Eine Methode zur Bestimmung der wahren Fluoreszenzpolarisation von Lösungen bei grossen Konzentrationen 255

S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, **P. G. Gluchow** und **I. A. Shwostikow.** Fluoreszenzdepolarisation von Lösungen bei grossen Konzentrationen 259

V. Fabrikant and **I. Cirg.** Probability of a Stepwise Excitation of Mercury Atoms 263

S. N. Rževkin. On the Problem of the Wave Field of a Pieso-Quartz Radiator 267

BIOPHYSIQUE

P. P. Lasareff, de l'Académie, et **E. V. Dobrovolskaia.** De l'influence du chant sur l'adaptation au cours de la vision périphérique 271

CHIMIE PHYSIQUE

D. I. Mirlis. Kinetics of Wetting and Linear Corrosion of Metals in Polyphase Systems: Metal—Liquid—Liquid and Metal—Liquid—Gas. IV . 273

CHIMIE

V. G. Tronev und **C. M. Bondin.** Über die Löslichkeit der Edelmetalle bei hohem Druck. II. Auflösung von Gold in Zyaniden bei Luftdruck . 281

GÉNÉTIQUE

L. P. Breslavec and **E. Zaurov.** A Study of Hermaphrodite Hemp Found in Field Crops 285

Rédacteur en chef A. Fersman. Rédacteur S. Bernstein.

En composition 21/VII 1937. En impression 27/VIII 1937. Nombre de feuilles d'impression 2¹/₂. Nombre de caractères par feuille d'impression 65.000. Pages 249—288. Format du papier 72×110 cm. Tirage 1300. Moscou. Glavlit B—15352. Numéro d'édition 746. Numéro typographique 1158.

Imprimerie № 16. Moscou, Trekhproudnyi péréoulok, 9.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

MATHEMATIK

VERTEILUNGSKURVEN DER WAHRSCHEINLICHKEITEN, WELCHE IM LIMIT DIE VERTEILUNGSKURVEN VON PEARSON ERGEBEN

Von G. AMBARZUMIAN

(Vorgelegt von S. N. Bernstein, Mitglied der Akademie, d. 13. VII. 1937)

Es mögen den Momenten

$$t_0,\ t_1,\ t_2,\ \ldots,\ t_m,\ \ldots\ t_n$$

die zufälligen Variablen

$$y_0,\ y_1,\ y_2,\ \ldots\ y_m,\ \ldots\ y_n$$

entsprechen, welche aufeinanderfolgend durch die Beziehungen

$$\Delta y_m = A(y_{m-1},\ t_{m-1})\,\Delta t_m + f(\alpha_{m-1},\ y_{m-1},\ t_{m-1})\,\sqrt{\Delta t_m}$$

definiert sind, wo $\alpha_0,\ \alpha_1,\ \ldots\ \alpha_{m-1},\ \ldots\ \alpha_{n-1}$ gegebene unabhängige, zufällige Variable sind. $P_m(y)$ sei eine integrale Verteilungsfunktion von y_m. Für diesen Fall wurde unter bestimmten Bedingungen, die den Funktionen $A(y, t)$, $f(\alpha, y, t)$ und $P_m(y)$ auferlegt werden, von S. Bernstein ein Theorem (1) bewiesen, dass man derart eine gegen Null strebende Folge Δt wählen könne, dass die entsprechende Folge $p_n(y) = P'_n(y)$ gleichmässig gegen die Funktion $P(y, t) = P'(y, t)$ strebt, welche der Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[A(y,t)\cdot p(y,t)] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[B\ (y,t)\cdot p\ \ (y,\ t)]$$

genügt. In dieser Arbeit wurde vom Autor auch gezeigt, dass, wenn:

$$A(y,\ t) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{E\Delta y}{\Delta t} = ay + b$$

$$B(y,\ t) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{E(\Delta y)^2}{\Delta t} = Ef^2 = 2(dy^2 + cy + f) > 0,$$

so strebt bei $t \to \infty$ die entsprechende Grenzverteilungsfunktion $p\ (y,\ t)$ gegen einen der Typen der Verteilungskurven von Pearson (falls $a < 0$).

In der vorliegenden Arbeit werden Reihenentwicklungen von $p\ (y,\ t)$ bei entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen gegeben.

1. Es sei

$$B(y,\ t) = 2d(y - y_1)\ (y - y_2) = 2(dy^2 + cy + f) \quad (d < 0).$$

Wir suchen die Verteilungsfunktion $p(y, t)$, die im Intervall (y_1, y_2) der Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[(ay+b)\cdot p(y,t)] + \frac{\partial^2}{\partial y^2}[(dy^2+cy+f)\cdot p(y,t)],$$

den Anfangsbedingungen

$$p(y, 0) = p_0(y),$$

wo $p_0(y)$ die im voraus gegebene, dreimal differenzierbare Funktion ist, die die Verteilung im Moment $t=0$ bildet, und den Randbedingungen

$$p(y_1, t) = p(y_2, t) = 0$$

bei beliebigen $t \geqslant 0$ genügt.
Wenn die Konstanten a, b, c, d, f den Bedingungen

$$\frac{3d-a}{d} < -\frac{(4d-a)y_1 + (2c-b)}{d(y_2-y_1)} < 1$$

genügen, so ist die gesuchte Lösung:

$$p(y,t) = \left(\frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right)^{1-\gamma} \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n t} F\left(\alpha_n + 1 - \gamma, \beta_n + 1 - \gamma, 2-\gamma, \frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right),$$

wo

$$\gamma = -\frac{(4d-a)y_1 + (2c-b)}{d(y_2-y_1)}; \quad \alpha_n = n+1;$$

$$\beta_n = \frac{2d-a-dn}{d}; \quad \lambda_n = -dn^2 + dn - an;$$

$$F(p, q, r, z) = 1 + \frac{p\cdot q}{1!\, r} z + \frac{p(p+1)\, q(q+1)}{2!\, r(r+1)} z^2 + \ldots +$$

$$+ \frac{p(p+1)\ldots(p+n-1)\, q(q+1)\ldots(q+n-1)}{n!\, r(r+1)\ldots(r+n-1)} z^n + \ldots$$

$$A_n = (y_2-y_1)^{\gamma-1} \int_{y_1}^{y_2} [d(y_2-y_1)]^{-\gamma-1+\frac{4d-a}{d}} \times$$

$$\times p_0(y) F\left(\alpha_n + 1 - \gamma, \beta_n + 1 - \gamma, 2-\gamma, \frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right) dy.$$

Für $t \to \infty$ haben wir

$$P(y) = \lim_{t\to\infty} p(y,t) = A_0 \left(\frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right)^{1-\gamma} F\left(2-\gamma, \beta_0+1-\gamma, 2-\gamma, \frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right) =$$

$$= A_0 \left(\frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right)^{1-\gamma} \left(1 - \frac{y-y_1}{y_2-y_1}\right)^{-\beta_0-1+\gamma}.$$

Die Funktion $p(y, t)$ ist wirklich die Verteilungsfunktion und ihre aufeinanderfolgenden Momente $M_k(t)$ genügen der Gleichung

$$\frac{dM_k}{dt} = k[a + d(k-1)] M_k + k[b + c(k-1)] M_{k-1} + fk(k-1) M_{k-2}.$$

Ausserdem existiert der $\lim_{t\to\infty} M_k(t) = m_k$, der der Gleichung

$$[a + d(k-1)] m_k + [b + c(k-1)] m_{k-1} + f(k-1) m_{k-2} = 0$$

genügt.

2. Es sei

$$B = 2d\ (y - y_0) \qquad (d > 0).$$

Wir suchen die Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[(ay + b) \cdot p\ (y, t)] + \frac{\partial^2}{\partial y^2}[d\,(y - y_0) \cdot p\ (y, t)]$$

im Abschnitt $(y_0 \leqslant y < \infty)$ bestimmt, die den Bedingungen

$$p\ (y, 0) = p_0\ (y);\ p\ (y_0, t) = p\ (+\infty, t) = 0$$

genügt, wo $p_0(y)$ eine im voraus gegebene, dreimal differenzierbare Funktion ist. Wenn die Bedingungen

$$a < 0; \qquad -\frac{d - ay_0 - b}{2d} > 0$$

erfüllt sind, so ist diese Lösung

$$p\ (y,\ t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{ant} \frac{d^n}{dz^n}(z^{n-2m} e^{-z}),$$

wo

$$z = -\frac{a}{d}(y - y_0);\ m = \frac{d - ay_0 - b}{2d};$$

$$A_n = -\frac{d}{a}\int_0^{\infty} p_0\ (z)\ z^{2m} e^z \frac{d^n}{dz^n}(z^{n-2m}\ e^{-z})\ dz.$$

Die Funktion $p_0(y)$ soll ausserdem der folgenden Bedingung genügen: das Produkt

$$p_0\ (z)\ z^m e^{\frac{z}{2}}$$

ist eine nach verallgemeinerten Laguerreschen Orthogonalfunktionen

$$z^m e^{\frac{z}{2}} \frac{d^n}{dz^n}(z^{n-2m}\ e^{-z})$$

entwickelbare Funktion.

Die Funktion $p(y, t)$ ist wirklich eine Verteilungsfunktion und

$$P\ (y) = \lim_{t \to \infty} p\,(y,\ t) = A_0 z^{-2m} e^{-z}.$$

Ihre aufeinanderfolgenden Momente $M_k(t)$ genügen der Gleichung

$$\frac{dM_k}{dt} = akM_k + k\,[b + (k-1)\,d]M_{k-1} + k\,(k-1)\,dy_0\,M_{k-2}.$$

Es existiert

$$\lim_{t \to \infty} M_k\,(t) = m_k,$$

welcher der Gleichung

$$am_k + [b + (k-1)\,d]\,m_{k-1} + (k-1)\,dy_0\,m_{k-2} = 0$$

genügt.

3. Es sei jetzt

$$B = 2d \qquad (d > 0),$$

und wir suchen die Lösung der Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[(ay+b)\cdot p(y,\ t)] + d\frac{\partial^2 p}{\partial y^2},$$

die im Intervalle von $-\infty < y < \infty$ definiert ist, und den Bedingungen

$$p(y, 0) = p_0(y); \qquad p(+\infty, t) = p(-\infty, t) = 0$$

genügt, wo $p_0(y)$ die Verteilungsfunktion zur Zeit $t = 0$ ist. Wenn man der Bedingung

$$a < 0$$

genügt, so ist diese Lösung

$$p(x,\ t) = e^{-x^2} \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{2ant}\ H_n(x),$$

wo

$$x = \sqrt{-\frac{1}{2ad}}\,(ay+b),$$

$$A_n = \frac{\sqrt{-2ad}}{a} \int_{-\infty}^{\infty} p_0(x)\cdot H_n(x)\,dx$$

und $H_n(x)$ die Hermitschen Polynome sind, mit dem Gewicht e^{-x^2} normiert. Ausserdem muss die Funktion $p_0(y)$ den Bedingungen genügen, dass die Integrale:

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^2\, p_0(y)\, e^{y^2}\, dy; \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \left\{\left[p_0(y)\cdot e^{\frac{y^2}{2}}\right]^1\right\}^2 dy$$

existieren. Die gefundene Funktion $p(y,\ t)$ ist wirklich die Verteilungsfunktion und

$$P(y) = \lim_{t\to\infty} p(y,\ t) = A_0 e^{-x^2}.$$

Ihre aufeinanderfolgenden Momente $M_k\ (t)$ genügen der Gleichung:

$$\frac{dM_k}{dt} = ak\,M_k + bk\,M_{k-1} + d\,k\,(k-1)\,M_{k-2}.$$

Für $t \to \infty$ existieren alle

$$\lim_{t\to\infty} M_k\ (t) = m_k$$

die der Gleichung

$$am_k + bm_{k-1} + d(k-1)\,m_{k-2} = 0$$

genügen.

Vorschungsinstitut f. Mathematik
und Mechanik. Leningrad.

Eingegangen
d. 13. VII. 1937.

ZITIERTE LITERATUR

[1] С. Н. Бернштейн, Труд. физ.-мат. ин-та им. Стеклова, т. V.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

PHYSIK

EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER WAHREN FLUORESZENZ-POLARISATION VON LÖSUNGEN BEI GROSSEN KONZENTRATIONEN

Von S. I. WAWILOW, Mitglied der Akademie

Die Fluoreszenzpolarisation nimmt bei Vergrösserung der Konzentration ab. Diese Erscheinung, die wahrscheinlich durch quantenmechanische Resonanz(1) zu erklären ist, wurde zuerst im Falle der Fluoreszenz von Lösungen(2) festgestellt, aber bisher nur wenig erforscht. Eine genaue Bestimmung der Depolarisation bei zunehmender Konzentration wird gewöhnlich durch die gegenseitige Überlagerung von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum erschwert, da neben der primären polarisierten Fluoreszenz die sekundäre depolarisierte Fluoreszenz von der gleichen spektralen Zusammensetzung auftritt. Zur Vermeidung dieser sekundären Fluoreszenz bei beträchtlicher Konzentration muss man sehr dünne (bis zu einigen Mikronen) fluoreszierende Schichten verwenden. Infolge dieser Bedingung sind reine Depolarisationskurven bei grossen Konzentrationen schwer zu erhalten, und ausserdem werden hierbei gewisse Messungen (z. B. Polarisation bei Fluoreszenzauslöschung durch Fremdstoffe) praktisch undurchführbar. Rechnerisch den Depolarisationseinfluss der sekundären Fluoreszenz zu bestimmen—ist wegen der mathematischen Schwierigkeiten kaum möglich.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode dargelegt, die für eine gewisse Klasse von Stoffen gestattet, die angeführten Schwierigkeiten zu umgehen und mit fluoreszierenden Lösungen von grosser Schichtdicke zu arbeiten.

§ 1. Nehmen wir an, dass wir es mit einer fluoreszierenden Lösung zu tun haben, deren Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sich bei der Konzentrationserhöhung oder bei Änderung anderer Bedingungen (z. B. Erwärmung oder Hinzugabe von Fremdstoffen) nur wenig ändert (Bedingung A).

Ferner setzen wir voraus, dass die Dicke der Flüssigkeitsschicht so gross ist, dass das anregende Licht in ihr praktisch vollständig absorbiert wird (Bedingung B).

Mit zunehmender Konzentration wird die Dicke der leuchtenden Schicht abnehmen, die Zahl der absorbierenden Moleküle bleibt aber bei Einhaltung der Bedingungen A und B die gleiche.

Die Fluoreszenzdepolarisation infolge der Sekundärausstrahlung kann nur von der Zahl der absorbierenden Moleküle und nicht von der Dicke der leuchtenden Schicht abhängen. Daher kann man bei Erfüllung der Bedingungen A und B schreiben:

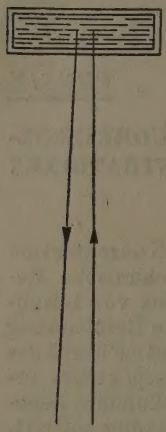
$$p = f(\pi), \tag{1}$$

wo p—der beobachtete Polarisationsgrad, π—die wahre Polarisation, welche bei Abwesenheit der Sekundärfluoreszenz beobachtet würde, und f—

eine mit der sekundären Fluoreszenz verknüpfte Funktion der Depolarisation ist. Bei Einhaltung der Bedingungen A und B bleibt nach dem Obengesagten die Funktion f für beliebige Konzentrationen dieselbe.

Im wesentlichen beruht die vorgeschlagene Methode auf folgendem:

Für eine bestimmte Konzentration c der Lösung ändern wir in uns bekannter Weise den Wert von π, indem wir z. B. den Polarisationsgrad P des anregenden Lichtes verändern und hierbei für jedes π die Grösse p bestimmen. Durch Aufstellung einer Tabelle der Werte für π und p kann auf Grund von (1) die Funktion f empirisch bestimmt werden. Letztere ist jedoch bedingungsgemäss für beliebige Konzentrationen die gleiche, und daher kann man aus der Kenntnis von p und f für andere Konzentrationen die wahre Polarisation π finden.



§ 2. Die dargelegte Methode zur empirischen Bestimmung der Funktion f kann praktisch auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Wir beschreiben hier eine, die besonders einfach ist.

Ein paralleles Strahlenbündel des anregenden Lichtes falle auf die Wand des Gefässes mit der fluoreszierenden Lösung (Fig. 1). Die Fluoreszenz wird in fast der gleichen, aber umgekehrten Richtung beobachtet. Bei Anregung mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Schwingungsvektor senkrecht zur Zeichenebene steht, ist der wahre Polarisationsgrad.

$$\pi_0 = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}. \tag{2}$$

wo a^2 und b^2 die elektrische Energie der Vertikal- bzw. Horizontal-Komponente des Schwingungsvektors bedeuten. Der Polarisationsgrad P des anregenden Lichtes sei

$$P = \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} \tag{3}$$

Die Vertikalkomponente der Fluoreszenzenergie wird dargestellt durch die Summe $\alpha^2 a^2 + \beta^2 b$, die Horizontalkomponente—durch die Summe $\alpha^2 b^2 + \beta^2 a^2$ und der wahre Polarisationsgrad π des Fluoreszenzlichtes kann auf Grund von (2) und (3) folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\pi = \frac{\alpha^2 a^2 + \beta^2 b^2 - \alpha^2 b^2 - \beta^2 a^2}{\alpha^2 a^2 + \beta^2 b^2 + \alpha^2 b^2 + \beta^2 a^2} = \frac{(a^2 - b^2)}{(a^2 + b^2)} \frac{(\alpha^2 - \beta^2)}{(\alpha^2 + \beta^2)} = \pi_0 P. \tag{4}$$

Durch Einsetzen von (4) in (1) erhält man:

$$p = f(\pi_0 P). \tag{5}$$

Experimentell ist es nicht schwierig, für die verschiedenen Konzentrationen c die empirischen Kurven für die Abhängigkeit der Polarisation p von P zu erhalten. Hierzu genügt es zum Beispiel, in den Weg des anregenden Lichtbündels einen Glasplattensatz zu bringen, mit dessen Hilfe man durch allmähliches Drehen desselben, d. h. durch uns bekannte Änderung von P, den Wert von p bestimmen kann. Durch Vergleich zweier solcher Kurven für verschiedene Konzentrationen kann man auf denselben gleiche Werte von p aufsuchen.

In einem solchen Falle ist auf Grund von (5)

$$f(P_i \pi_{0i}) = f(P_k \pi_{0k})$$

oder, da gemäss den Bedingungen A und B die Funktion f konstant ist:

$$P_i \pi_{0i} = P_k \pi_{0k}. \tag{6}$$

Wir wählen eine bestimmte schwache Konzentration als Ausgangskonzentration (mit dem Index 1). Dann erhalten wir in diesem Falle auf Grund von (6):

$$\pi_i = \frac{P_1}{P_i} \pi_1. \tag{7}$$

P_1 und P_l kann man direkt messen; um π_1 zu erhalten, muss man eine Polarisationsmessung mit einer ziemlich dünnen Schicht, bei der es erlaubt ist, die Depolarisation der Sekundärfluoreszenz zu vernachlässigen, durchführen. Nach einer solchen Messung ist nach (7) die Aufgabe vollständig gelöst.

§ 3. Liegen praktisch die Bedingungen A und B des § 1 vor, so kann man analoge Überlegungen auch zur Bestimmung der wahren Polarisation dort anstellen, wo sie sich im Falle grosser Konzentrationen bei Änderung der Zähigkeit η, der Temperatur T, der Wellenlänge λ_a des anregenden Lichtes, der Konzentration n von fluoreszenzauslöschenden Fremdstoffen usw. verändert.

Die Kurven der Veränderung der Polarisation p in Abhängigkeit von einem bestimmten Parameter ξ (z. B. $\frac{T}{\eta}$, λ_a, n) seien bei denselben Bedingungen wie im vorigen Paragraphen aufgenommen.

Man erhält die Kurve bei Anregung mit linear polarisiertem Licht bei der Konzentration c, d. h. man findet

$$p = \varphi(\xi)_c. \tag{8}$$

Andererseits wird bei konstantem Parameter ξ die Kurve

$$p = \Phi(P)_c \tag{9}$$

bei veränderlichem Polarisationsgrad P des anregenden Lichtes gemessen. Bei Einhaltung der Bedingungen A und B können wir durch Vergleich der Punkte der Kurven (8) und (9) mit gleichen Ordinaten p für die entsprechenden Grössen ξ_{ic} und P_{ic} eine Tabelle aufstellen, d. h.

$$\xi_{1c}, \xi_{2c}, \xi_{3c}, \ldots, \xi_{ic}$$
$$P_{1c}, P_{2c}, P_{3c}, \ldots, P_{ic}.$$

Hieraus finden wir auf Grund des allgemeinen Theorems (6) für die wahren Polarisationswerte:

$$\pi_{0ic} = \frac{P_{1c}}{P_{ic}} \pi_{01c}. \tag{10}$$

(Der Index 0 entspricht der Anregung durch linear polarisiertes Licht mit der angegebenen Richtung des elektrischen Vektors; der Index i weist auf den Wert des Parameters ξ hin; der Index c bezeichnet die Konzentration).

Zur Bestimmung von π_{01c} wenden wir uns der Kurve

$$p = \Phi(P)_{c_1} \tag{9'}$$

zu. Durch Vergleich von (9) und (9′) finden wir auf Grund von (6)

$$\pi_{01c} = \frac{P_{ic_1}}{P_{1c}} \pi_{0ic_1} \tag{11}$$

und durch Einsetzen von (11) in (10)

$$\pi_{0ic} = \frac{P_{ic_1}}{P_{ic}} \pi_{0ic_1} . \qquad (12)$$

Der absolute Wert π_{oic_1} des Polarisationsgrades wird durch einen Versuch mit einer dünnen fluoreszierenden Schicht bestimmt.

§ 4. Die Anwendbarkeit der beschriebenen Methode ist auf die notwendige Erfüllung der Bedingungen A und B beschränkt. Während die Bedingung B (vollständige Absorption) immer erfüllt werden kann, wird die Bedingung A in gewissen Fällen stark verletzt; wir sind jedoch ausserstande, anzugeben, wie gross im allgemeinen Falle der Einfluss des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums auf die Genauigkeit der Polarisationsmessungen nach der dargelegten Methode ist. Klar ist nur, dass eine gleichzeitige Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden ohne Veränderung der Bandenform keinerlei Einfluss haben wird; Deformationen im kurzwelligen Teile des Absorptionsspektrums können ebenso wenig sich auf die Genauigkeit der Messungen auswirken, da die Sekundärfluoreszenz nur durch den langwelligen Teil des Absorptionsspektrums bestimmt wird.

Als praktisches Kriterium (notwendig und hinreichend) für die Anwendbarkeit der Methode muss die Erfüllung der Bedingung (6) über den ganzen Bereich der Polarisationskurven $p = \Phi(P)$ angesehen werden. Beträchtliche Verletzungen von (6) machen diese Methode für genaue Messungen untauglich.

Ergebnisse der Anwendung der Methode auf Fluoreszein-Lösungen sind in einer gemeinsamen Arbeit des Autors mit P. G. Gluchow und I. A. Khwostikow [3] kurz dargelegt.

Optisches Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 5. VII. 1937.

ZITIERTE LITERATUR

[1] F. Perrin, Ann. de phys., **17**, 283 (1932). [2] E. Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys., **24**, 25 (1924); F. Weigert u. G. Käppler, ZS. f. Phys., **25**, 99 (1924); W. L. Lewschin, ZS. f. Phys., **26**, 274 (1924). [3] Siehe den nachstehenden Aufsatz in diesem Heft.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

PHYSIK

FLUORESZENZDEPOLARISATION VON LÖSUNGEN BEI GROSSEN KONZENTRATIONEN

Von S. I. WAWILOW, Mitglied der Akademie, P. G. GLUCHOW und I. A. KHWOSTIKOW

§ 1. Bisher bleibt die Kurve der Fluoreszenzdepolarisation von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration in einem breiten Intervall noch nicht untersucht infolge der Verzerrungen, die durch die sekundäre Fluoreszenz hervorgerufen werden. Die in der vorhergehenden Arbeit([1]) vorgeschlagene Methode, gestattet diese Schwierigkeit zu umgehen, wenn die Bedingungen A und B([1]) erfüllt sind. Nach dieser Methode sind von uns Polarisationsmessungen mit Lösungen von Fluoreszein in Glyzerin durchgeführt worden.

Die erste Messreihe hatte die Aufstellung der Depolarisationskurve in Abhängigkeit von der Konzentration bei Zimmertemperatur zum Ziele. Die Anordnung ist in Fig. 1 abgebildet. Das Licht der Glühlampe S geht durch

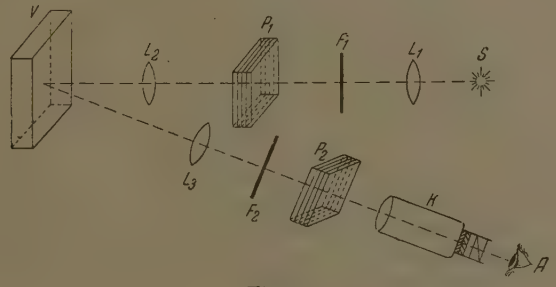


Fig. 1.

die Linse L_1 als paralleles Strahlenbündel, dann durch den Lichtfilter F_1 mit maximaler Durchlässigkeit bei 4900 Å, durch den Glasplattensatz P_1, der zur Änderung des Polarisationsgrades des anregenden Lichtes dient, und durch die Linse L_2 zu dem Glasgefäss V mit der fluoreszierenden Lösung. Das Fluoreszenzlicht gelangt in das Auge A des Beobachters unter einem kleinen Winkel gegen den anregenden Strahl, nachdem es die Linse L_3, den Lichtfilter F_2 mit dem Durchlässigkeitsmaximum bei 5400 Å, den Glasplattensatz P_2 und das Savartsche Polariskop K passiert hat. Der Glasplattensatz P_2 diente zu Polarisationsmessungen. Die Messungen wurden in dem Konzentrationsbereich von 1.10^{-8}—1.10^{-2} g/cm³ ausgeführt. Im Gebiete von 1.10^{-8}—1.10^{-6} g/cm³ ist der Einfluss der sekundären Fluoreszenz verschwin-

dend, weswegen die gemessene Polarisation mit der wahren zusammenfällt. Für das Intervall von 1.10^{-4}—1.10^{-2} g/cm³ wurde die neue Methode([1]) benutzt. Zur Feststellung der Absolutwerte der wahren Polarisation für die Konzentration 1.10^{-5} g/cm³ wurden die Messungen mit einer dünnen fluoreszierenden Schicht ausgeführt.

Die erhaltenen Kurven haben gezeigt, dass das Kriterium (6)([1]) praktisch für das ganze Gebiet der untersuchten Konzentrationen erfüllt ist. Die endgültigen Resultate, die durch Bearbeitung der Beobachtungen nach der neuen Methode erhalten wurden, sind in Fig. 2 durch die ausgezogene Kurve dar-

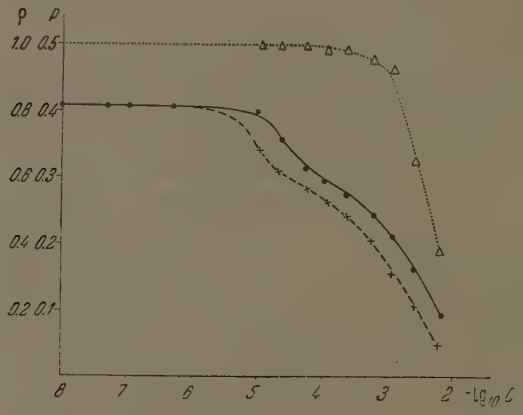


Fig. 2.

gestellt. Als Ordinate wurde der dekadische Logarithmus der Konzentration gewählt, und als Abszisse—der Polarisationsgrad. Auf derselben Figur sind durch eine gestrichelte Kurve die direkten Polarisationsmessungen, die nicht auf die sekundäre Fluoreszenz korrigiert worden sind, dargestellt. Selbstverständlich fallen die Kurven bei schwachen Konzentrationen zusammen; bemerkenswert ist jedoch, dass sie im weiteren einander fast parallel verlaufen, d. h. dass die Differenz zwischen der beobachteten Polarisation p und der wahren π konstant ist. Die dritte Kurve in Fig. 1 gibt die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute, die bei den gleichen Bedingungen gemessen wurde, von der Konzentration wieder. Der allgemeine Verlauf der Auslöschungs- und Depolarisationskurven ist von gleichem Charakter. In beiden Fällen ist eine ziemlich steile Schwelle zu beobachten; für die Depolarisation liegt jedoch diese Schwelle bei bedeutend kleineren Konzentrationen.

§ 2. Die zweite Beobachtungsserie wurde mit der gleichen Anordnung (Fig. 1) bei verschiedenen Konzentrationen von 1.10^{-5}—5.10^{-3} g/cm³ und veränderlicher Temperatur von 20—70° C durchgeführt. Gleichzeitig wurde die Viskosität η des fluoreszierenden Mediums mit dem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Für jede Konzentration erhielten wir die empirischen Kurven:

$$\frac{1}{p} = \varphi\left(\frac{T}{\eta}\right)_c. \tag{1}$$

Nach der Theorie der Fluoreszenzpolarisation, z. B. nach der Perrinschen Formel, ist

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{v\eta}\tau. \tag{2}$$

Hier ist: p_0—die Grenzpolarisation, k —die Boltzmannsche Konstante, v —das Molekularvolumen des fluoreszierenden Stoffes, τ—die Dauer des Anregungszustandes.

Bei konstantem v und τ muss zwischen $\frac{1}{p}$ und $\frac{T}{\eta}$ ein linearer Zusammenhang bestehen, wobei aus der Neigung der Geraden τ berechnet werden kann. Die empirischen Kurven (1) sind in der Tat geradlinig, die berechneten τ-Werte werden aber mit der Konzentrationszunahme grösser (die Werte von τ' sind in der zweiten Zeile der Tabelle angeführt). Mitra[2]) schrieb dieser Tatsache eine physikalische Bedeutung zu und versuchte auf Grund derselben, theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen. Es kann jedoch kein Zweifel bestehen, dass die direkt messbaren p-Werte bei grossen Konzentrationen durch die Depolarisation infolge der sekundären Fluoreszenz entstellt werden und daher die empirischen Kurven zur Berechnung von τ vor allen Dingen korrigiert werden müssen. Unter der Annahme, dass die Bedingung A praktisch auch bei Änderung der Temperatur erfüllt bleibt (ungeachtet dessen, dass bei der Erwärmung die Absorptions- und Fluoreszenzbanden zweifellos breiter werden), verwendeten wir die in § 3 der zitierten Arbeit ([1]) dargelegte Methode zur Korrektion der empirischen Kurven(1), indem wir die in der vorhergehenden Beobachtungsreihe erhaltenen Kurven

$$p = \Phi(P)_c \qquad (3)$$

benutzten, wo P der veränderliche Polarisationsgrad des anregenden Lichtes bei der gegebenen Konzentration c ist.

Nach Anbringung der Korrekturen an den Geraden (1) erhält man wieder Geraden, aber mit einer anderen Neigung, aus der man dann die wirklichen τ-Werte berechnen kann. Die erhaltenen Zahlen sind in der dritten Zeile der Tabelle angeführt.

c g/cm$^3\times10^5$	1	2	5	10	20	50	100	200	500
$\tau'\times10^9$	5.0	5.5	5.9	6.8	7.9	8.5	9.0	9.5	16.8
$\tau\times10^9$	4.9	4.8	4.8	4.8	4.8	4.7	4.5	4.3	2.8

Aus der Tabelle geht klar hervor, dass der Anstieg der Anregungsdauer mit der Konzentration nur anscheinlich ist; in Wirklichkeit bleibt τ vor dem Anfang des Gebiets der Konzentrationsauslöschung konstant und beginnt dann plötzlich im Gebiet der Konzentrationsauslöschung, in Übereinstimmung mit den direkten fluorometrischen Messungen von Gaviola und Szymanowski, zu fallen.

Der Absolutwert von τ stimmt für das Gebiet, wo er konstant ist, mit den zuverlässigsten Werten, die mit anderen Methoden erhalten worden sind, überein.

Diese Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit der neuen Methode zur Ausschaltung der durch die sekundäre Fluoreszenz hervorgerufenen Depolarisation.

Optisches Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 5. VII. 1937.

ZITIERTE LITERATUR

[1] S. I. Wawilow, C. R., Acad. Sci. URSS, das vorliegende Heft. [2] S. M. Mitra, ZS. f. Phys., 97 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

PHYSICS

PROBABILITY OF A STEPWISE EXCITATION OF MERCURY ATOMS

By V. FABRIKANT and I. CIRG

(Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 16.VI.1937)

Numerous data on the excitation of normal atoms by electron impacts are found in literature (1). No quantitative data, however, are available on stepwise excitation processes, i. e., on the manner in which previously excited atoms are excited up to higher levels by electron impacts. All that is usually done is to make a purely qualitative statement (a statement unsupported by any figures) as to the important part played by these processes in the mechanism of the radiation emitted by a gas discharge at high current densities and pressures.

The object of this work is to determine the probability of a stepwise excitation of mercury atoms. As shown below, a comparison of optical and electrical measurements of a low-pressure mercury discharge may enable us to determine that atomic constant with a fairly high degree of certainty.

§ 1. The method used by the writers in determining the probability of a stepwise excitation is based on very simple considerations. It is easy to see that, in the presence of a stepwise excitation, the intensity of the line emitted by the gas discharge will be determined by the following equation:

$$I = NN_e Q(V_m) f(V_0) + N_a N_e Q_a(V_{ma}) f_a(V_0) \qquad (1)$$

provided quenching is negligible. In Formula (1), the first term of the right-hand portion represents the processes of excitation of normal atoms, the second one, the processes of stepwise excitation: N and N_a, the concentrations of normal and excited atoms respectively; N_e the concentration of electrons; $Q(V_m)$ and $Q_a(V_{ma})$ respectively, the effective sections of normal and excited atoms at the maxima of their functions of excitation; $f(V_0)$ and $f_a(V_0)$ respectively, the known functions of electron temperature V_0, whose nature depends on the form of the function of excitation. In a previous paper, one of us gave the deduction of a formula analogous to Formula (1), where the $f(V_0)$ function is fully analysed(2). Whenever N_0 depends on N_e, it follows from (1) that intensity must grow non-linearly with the growth of electron concentration. Any deviation from the linear variation of intensity will be determined by the magnitude of the second member in Formula (1), i. e. by processes of stepwise excitation.

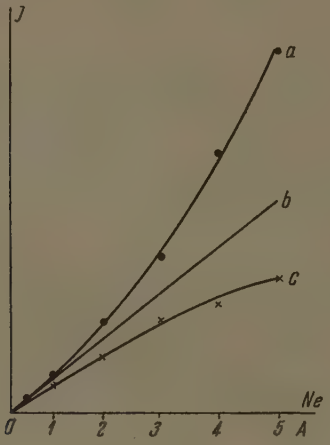
In order to determine quantitatively the part played by stepwise excitation processes, it is thus sufficient to ascertain the dependence of radiation intensity on electron concentration at constant vapour pressure (N=const). It is well to emphasize here that it is not the strength of current, but the

concentration of electrons, as determined by sounding measurements, that should be used as argument.

If N_a and the electron temperature V_0 are known, we may, by using (1), determine from the same experimental data the ratio of the effective diameter Q_a (V_{ma}) to Q (V_m). Finally, if Q (V_m) is known, the absolute value of Q_a (V_{ma}), i. e. the probability of stepwise excitation, can also be determined.

§ 2. Intensity measurements were made on a low pressure mercury discharge tube with a liquid cathode. Vapour pressure was maintained by a water bath with one end of the cathode tube immersed therein. The diameter of the tube was 32 mm. The choice of the object of measurement had been suggested by Klarfeld's[3] use of the same kind of tube in measuring electron concentration N_e and electron temperature V_0; moreover, the writer had used the same type of tube in determining, jointly with Butajeva[4], the concentration N_a of excited atoms at $6^3P_{0,1,2}$ levels.

Owing to a special design of the tube and an efficient cooling, vapour pressure remained practically constant in spite of wide variations of the



discharge current. This latter property of the tube is very important from the point of view of the object of this work.

The investigation of stepwise excitation began from 4047, 4358 and 5461 lines of the visible triplet of mercury, which have a common upper level 7^3S_1. A König-Martens spectrophotometer was used in measuring the intensities of these lines when the strength of current varied from 0.5 to 5 A, while pressure remained constant at 10^{-3} mm Hg. As it had been previously ascertained that the intensity ratio of visible triplet lines was strongly affected by reabsorption [5], the variations in the aggregate intensity of all the three lines were determined, with a view to eliminating the influence of reabsorption *. Thus, reabsorption ought not to have exerted any appreciable influence on the changes of this value (owing to the negligible value of quenching of 7^3S_1 level).

In the Figure, curve *a* represents the results of our measurements, the electron concentrations as found by Klarfeld being plotted on the axis of the abscissae according to a arbitrary scale, the corresponding strengths of

* As this ought to have been expected from absorption measurements, the growth of the intensity of 5461 line was greatly retarded by the growth of reabsorption with the current.

current being shown below. The same figure shows a straight line b tangent to curve a in the low current region and passing through the origin of the coordinates. The differences between the ordinates of curve a and straight line b give directly the part of intensity that has been excited by stepwise excitation processes (cf. § 1). From the Figure it may be seen that stepwise excitation does in effect grow with the strength of current.

§ 3. The results obtained were further handled according to the scheme described in § 1.

At 3 A, stepwise excitation amounts to 45% of normal atom excitation. The stepwise excitation of 7^3S_1 level takes place from $6^3P_{0,1,2}$ levels. Under the same conditions, 3% of the atoms are at those levels([6]), electron temperature being 3 volts([7]). These data suffice to determine the ratio of $Q_a(V_{ma})$ to $Q(V_m)$, it being only necessary to make an assumption as to the form of the stepwise excitation function. In the case under consideration, the triplet level 7^3S_1 is excited from triplet levels, no interchange of electrons taking place; the excitation function must therefore be of the same nature as that of singlet mercury levels excited out of the normal state. In the case of such functions, the distance from the maximum to the excitation potential is of the order of 10 volts. By making use of all the above data and of Formula (1) we obtain:

$$Q_a(V_{ma}) = 13\,Q(V_m). \qquad (2)$$

The effective section of atoms at $6^3P_{0,1,2}$ levels required to produce the excitation of 7^3S_1 level at the maximum of the excitation function is thus about one order higher than that of normal atoms needed to produce the same effect (also at the maximum of the excitation function).

It follows from Hanle and Schaffernicht's([8]) data that $Q(V_m)$ is equal to 1.2 cm²/cm³. Then we obtain from (2):

$$Q_a(V_{ma}) = 16 \text{ cm}^2/\text{cm}^3.$$

$Q_a(V_{ma})$ being determined within $\pm 25\%$.

§ 4. The value of the effective section as obtained by the writers, i. e. 16 cm²/cm³, is a very close approximation to the value of the effective section of normal mercury atoms needed to excite 6^1P_1 level, i. e. 15 cm²/cm³, as determined by Arnot* and Baines([9]), with the help of the electric method. This coincidence is by no means a fortuitous one, being undoubtedly due to the great similarity of the two processes. This coincidence proves to a certain extent the reality of the value obtained for $Q_a(V_{ma})$.

The results of our measurements show that, in a discharge at high current densities and pressures, when atom concentrations obey the Boltzmann distribution, the excitation of the upper levels takes place on the whole in stepwise fashion. From the value obtained for $Q_a(V_{ma})$ and the data on electron temperature, we may calculate in every particular case the percentage of radiation due to stepwise excitation.

---

* In his work, Arnot has greatly exaggerated the probability of excitation of 6^3P_1 level. Since he used the electric method with an insufficiently monochromatic electron beam, what he determined was the probability of excitation of all the three levels, $6^3P_{0,1,2}$ not that of 6^3P_1 level alone. The curve for 6^3P_1 level, as shown in his Fig. 7, ought therefore to be reduced to less than one third. If this were done, Arnot's results would be brought into a still better agreement with Penney's calculations([10]) than was expected by the author himself. The value for 6^3P_1, at the maximum of excitation, would then be about 4 cm²/cm³. This figure is in good agreement with the optical measurements of Bricout ([11]) (subject to a correction for reabsorption), which gave 3.5 cm²/cm³.

It is also to stepwise excitation that are due some peculiarities in the variations of the visible mercury triplet with pressure([12]). We shall, however, discuss this matter more fully elsewhere.

§ 5. It is obvious that the intensity variations of those spectral lines which begin at the lowest excited levels, cannot possibly be affected by stepwise excitation. Such lines, however, may already be affected by quenching. Quenching must cause the intensity variations to deviate from a linear course in the direction of a reversed stepwise excitation.

Curve *C* on the Figure shows the brightness variation of a fluorescent willemite probe placed inside a discharge tube. The probe was a 2 mm quartz tube filled with willemite. Since the fluorescence of willemite in a low-pressure mercury discharge is mainly due to resonance radiation, curve *C* represents the resonance intensity variations.

Quenching may be actually seen to occur, curve *C* being deflected from the straight line *b* in the direction described above. It is of interest to note that, had the strength of current, not electron concentration, been plotted on the axis of the abscissae, curve *C* would have been deflected from the straight line in the opposite direction, which might have given rise to erroneous conclusions.

All-Union Institute of
Electrical Engineering.
Moscow.

Received
16. VI. 1937.

REFERENCES

[1] For ex., W. Hanle u. K. Larché, Anregung und Ionisierung, Lpzg (1933). [2] V. Fabrikant, C. R. Acad. Sci. URSS, XV, 8 (1937). [3] Б. Клярфельд, ЖК. Т. Ф., 6 (1937); B. Klarfeld, Techn. Phys. USSR, **4**, 44 (1937). [4] V. Fabrikant, F. Butajeva a. I. Cirg, C. R. Acad. Sci. URSS, **4**, 423 (1937). W. Fabrikant, F. Butajeva u. I. Cirg, Sow. Phys., **11**, 6 (1937). [5] V. Fabrikant, Bull. Acad. Sci. URSS, 441 (1936). W. Fabrikant, A. Kanel u. F. Butaeva, Sow. Phys., **10**, 315 (1936). [6] V. Fabrikant, F. Butajeva, I. Cirg, ibid. (tabl. 3). [7] B. Klarfeld, ibid. (fig. 4). [8] W. Hanle u. W. Schaffernicht, Ann. d. Phys., **6**, 905 (1930). [9] F. Arnot a. G. Baines, Proc. Roy. Soc., **151**, 256 (1935). [10] W. Penney, Phys. Rev., **39**, 467 (1932). [11] P. Bricout, Journ. de Phys., **9**, 88 (1928). [12] W. Fabrikant, A. Kanel u. F. Butaeva, loc. cit.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

PHYSICS

ON THE PROBLEM OF THE WAVE FIELD OF A PIESO-QUARTZ RADIATOR

By S. N. RŽEVKIN

(Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 16. VI. 1937)

With a view to examining the structure of an ultra-sonic field in a liquid and investigating special cases of wave diffraction and scattering on models, the writer, working jointly with S. I. Krechmer, designed an apparatus for the purpose, using the striae method (Toepler). Thanks to the use of a stroboscopic high-frequency illuminator (Kerr's cell) that apparatus made it possible to observe wave pictures of running waves, and not of stationary waves

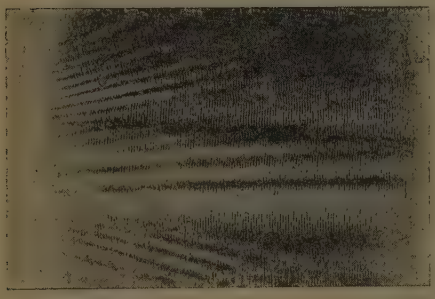


Fig. 1.

Fig. 2.

only, as this is the case with continuous illumination. A great advantage of the new method as compared with those so far available([1]) was a wide field of vision (up to 10 cm in diameter), a point of special importance in model work.

In our wave field investigations, the quartz was always excited into longitudinal vibrations along thickness (the Curie-cut being used). Vaseline oil proved to be a suitable liquid for wave field investigations, the velocity of sound in it having been found to be 1510 m/sec.

A characteristic feature of the wave field of vibrating quartz is non-homogenity. Fig. 1 shows the wave field of a $1 \times 25 \times 25$ mm plate at a frequency of 2×10^6 Hz. Although a fundamental plane wave structure is obviously prevalent, it is strongly distorted. Some kind of «ray» structure is noticeable in the field, which would suggest complex diffraction phenomena.

That phenomenon was discovered at our laboratory in 1936 and was interpreted as a result of transversal waves (bending waves), which originate in the quartz plate simultaneously with piston-type vibrations. The standing transversal waves form on the surface of the plate a radiating grating of a more or less uniform structure (the Chladni patterns), this giving rise to a more complicated wave picture. These observations did not appear in print, as Bär's paper describing similar facts and giving them an identical interpretation was published in the autumn of 1936(²).

A study of wave pictures observed at the passage of ultra-sonic waves through a diffraction grating reveals the formation of rays similar to those observed in the field of radiating quartz. Fig. 2 is a photograph of ultra-sonic wave diffraction (frequency $f = 7.85 \times 10^5$ Hz, wave length in oil $\lambda = 1.91$ mm) on a grating made of steel bars (2 mm diameter, 3 mm apart). The picture shows clearly the diffracted wave fronts at an angle of 37° to the normal.

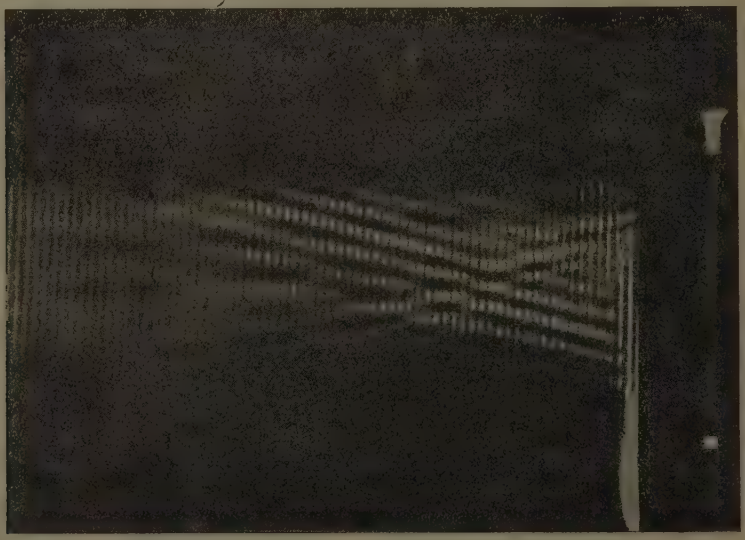


Fig. 3.

The dark «rays» diverge into both directions at an angle of 18.5°, i. e. along the bisectrix between the normal and the direction of the diffracted ray. Fig. 2 shows besides that the dark (soundless) rays originate exactly in the centres of the bars (their projections are shown by circlets). A very distinct view is also afforded of the reflected diffraction spectra on the side of the incident wave at an angle of 37° to the normal.

Fig. 3 is a photograph of the wave field of a 20×35 mm quartz plate, 2 mm thick, at a frequency of 1.26×10^6 Hz ($\lambda = 1.2$ mm), the 35 mm side being vertical. The presence of «rays» absolutely identical to those of Fig. 2 indicates the formation, on the surface of the plate, of a plane radiating grating with its lines parallel to the shorter 25 mm side.

It has been found that if the plate is rotated through an angle of 45° round its normal, the diffraction wave front will no longer coincide with optical axis of the set-up, the waves becoming invisible. This observation has made it possible to obtain, if desired, an absolutely undistorted picture of a beam of plane waves and to use it in model investigations. In Fig. 3, the

diffraction wave fronts are invisible, owing presumably to their low intensity. The presence of «rays» at an angle of 14° to the normal would, however, suggest that the diffraction spectra are at an angle of 28°. The constant of the grating d, which, in the case under consideration, must be equal to the wave length λ' of transversal vibrations in the plate, will be determined from the ratio:

$$d = \lambda' = \frac{\lambda}{\sin 28^\circ} = \frac{0.12\ cm}{0.47} = 0.255\ \text{cm}.$$

Hence, the velocity of the transversal (bending) waves would be

$$c' = \lambda' f = 0.255 \cdot 1.26 \cdot 10^6 = 3.21 \cdot 10^5\ \text{cm/sec}.$$

This same value may be calculated theoretically from the formula(4):

$$c' = \frac{2\pi\varkappa}{\lambda'} \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

where $\varkappa$ is the moment of inertia of a section perpendicular to the direction of propagation of the bending wave; for a rectangle of height a, $\varkappa = \frac{a}{\sqrt{12}}$ (in the case under consideration $a = 0.2$ cm); λ' is the length of the bending wave, E is the Young modulus, ρ is the density of the plate.

Since in the case of waves in an unbounded plate $\lambda' = \frac{c'}{f}$, we find:

$$c' = \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{12}}} \cdot \sqrt{acf},$$

where $c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ is the velocity of longitudinal waves in the quartz. Putting $c = 5.5 \times 10^5$ cm/sec (3), we find:

$$c' = 5.0 \times 10^5\ \text{cm/sec}.$$

Fig. 4 is a photograph of the radiation of the same quartz plate (at the same frequency), but with its longer side (35 mm) being horizontal. In this case, not only the «dark» rays, but also the diffraction wave fronts, are visible on the photograph. By measuring the angle of diffraction ($\varphi = 30^\circ$) and performing a calculation analogous to the one given above, we obtain, for the velocity of the bending, the value

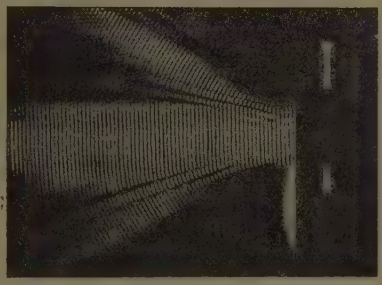


Fig. 4.

$$c' = 3.02 \times 10^5\ \text{cm/sec},$$

which approaches the one found above.

For another plate ($1 \times 25 \times 25$ mm), the velocity obtainable from the angle of incline of the «rays», at $f = 2 \times 10^6$ Hz and $\lambda = 0.75$ mm, is

$$c' = 3 \times 10^5\ \text{cm/sec}.$$

A calculation based on the theoretical formula gives, as above, a higher value:

$$c' = 4.4 \times 10^5\ \text{cm/sec}.$$

A more exact calculation of the constant of the diffraction grating based on a picture of the natural vibrations of the plate is somewhat more involved, but gives practically the same values, since, for overtones of high orders, the wave length in the plate in the central portions and at given frequency remains the same as if the plate were of unbounded length.

The velocity of bending waves c' as found theoretically is thus always greater than that found experimentally from the above considerations.

The theoretical formula for the velocity of propagation of the transversal wave in the plate is not accurate enough for the case in hand. In the first place, as stated by Rayleigh[4], the rotatory motion of the section of the vibrating plate ought to be taken into account. This introduces an additional member into the equation of motion, which reduces natural frequency and, consequently, the velocity of propagation. Calculation according to Rayleigh's formula results in our case in a reduction of propagation due to this cause from 5×10^5 to 4.5×10^5 cm/sec.

Another fact to be taken into account is that the plate vibrates in a liquid, which must increase the inertial load and thus reduce the velocity of propagation of the waves. To our knowledge, no theory of propagation of transversal waves in a plate immersed in a liquid has so far been suggested. From the theoretical works of Kalähne[5], who has calculated the reaction of the surrounding medium to the vibration of strings and bars, it follows that the relative reduction of the velocity of transversal waves is of the order of $\frac{1}{2}\frac{\rho}{\rho_0}$, where ρ is the density of the material of the bar, and ρ_0, the density of the liquid; at higher frequencies, the correction to be introduced into the velocity is lower. In our case, Kalähne's correction would give a reduction of about $^1/_6$, i. e. from 4.5×10^5 to 3.78×10^5 cm/sec. It is to be supposed that in a plate wide enough as compared with wave length, as in our case, no closing of currents around the plate will take place, which will increase the reaction of the medium and lower still more the velocity of propagation.

P. N. Lebedev Physical Institute.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received.
16.VI.1937

REFERENCES

[1] C. Bachem, E. Hiedemann and H. Aschbach, ZS. f. Ph., 87, 734 (1934); C. Bachem, ZS. f. Ph., 88, 395 (1934). [2] R. Bär, Helv. Phys. Acta, 9, 617 (1936). [3] E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Hochfreq., 35, 165 (1930). [4] Rayleigh, Theory of Sound, v. I, p. 238, London (1887). [5] A. Kalähne, Ann. d. Phys., 46, 1 (1915).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

BIOPHYSIQUE

DE L'INFLUENCE DU CHANT SUR L'ADAPTATION AU COURS DE LA VISION PÉRIPHÉRIQUE

Par P. P. LASAREFF, de l'Académie, et E. V. DOBROVOLSKAIA

L' excitation des centres du cerveau peut provoquer le changement de la sensibilité des centres qui sont disposés autour du lieu de l'excitation et qui ne sont pas excités. Plusieurs auteurs (Urbantschitsch, Lasareff, Ouchtomski, Kravkov etc.) ont démontré l'existence d'une pareille influence pour quelques centres des organes des sens et des centres correspondant aux muscles. On pouvait donc s'attendre que les centres liés au chant devaient avoir une influence sur une série de centres du cerveau, et dans cette note nous voulons étudier l'influence du chant sur l'adaptation au cours de la vision périphérique.

Méthode

Après le séjour de 30—50 min. dans l'obscurité, quand la sensibilité E de la vision périphérique atteint sa valeur maximum E_0, on a mesuré chez une personne étudiée avec l'adaptomètre de Nagel la sensibilité E_0.

Pour découvrir les fluctuations normales de E_0 les mesures de la sensibilité ont été répétées 3—4 fois dans les intervalles de 2—5 min.

Tout de suite après ces mesures la personne étudiée chantait durant quelques secondes et pendant ou immédiatement après le chant on mesurait E_0 variée sous l'influence du chant. Après cette première mesure on observait E_0 encore 3—4 fois dans des intervalles de 2—3 minutes, en étudiant la restitution de E_0 changée sous l'influence du chant.

Pendant nos recherches nous avons employé de différentes manières du chant.

1) Le cas le plus simple correspondait à la production d'un son d'une hauteur définie, constante (do_1, si_1, do_2 etc.).

2) Dans le deuxième cas on changeait la hauteur du son, en chantant la gamme (de $ré_1$ à $ré_2$ et de $ré_2$ à $ré_1$, p. e.). Ces exercices ont été répétés plusieurs fois.

3) Le troisième cas concerne le chant imaginaire, quand la personne étudiée pensait qu'elle chante, ne produisant pas le son. Ces exercices étaient exécutés avec la gamme.

4) Le quatrième cas est le chant des phrases prises des pièces musicales (des opéras etc.).

Résultats

1. Chaque son produit par la voix provoque chez la personne qui chante une diminution de E_0. La sensibilité E_0 reprend sa valeur primitive dans quelques minutes. Nous voyons ces relations dans le tableau 1, pris parmi les nombreuses observations coïncidentes. t est le temps (min.)

Tableau 1

t	18.5	20	25	26	27	29	32
E_0	143	125	149	156	116	143	141
		do_2 5 fois		do_1 3 fois			

Nous voyons qu'avec un son défini on observe une diminution de E_0.

On reçoit le même effet en chantant la gamme. Nous donnons dans le tableau 2 un exemple de cette relation.

Tableau 2

t	0	2	5	6	7	9	12	17
E_0	147	164	149	143	114	116	139	147
			$do_2 \rightleftarrows do_3$ 4 fois					

On conclut des tableaux 1 et 2 que, quelques minutes après le chant, E_0 atteint une valeur minimum; E_0 reprend sa valeur primitive dans 5—10 minutes.

2. Les effets des notes de différentes hauteurs sont presque les mêmes. La valeur relative de la diminution ΔE_0 de E_0 $\left(\text{égale à } \frac{\Delta E_0}{E_0}\right)$, pour les notes mi_1 et mi_2, est la suivante:

Tableau 3

Hauteur du son	mi_1	mi_2
$\frac{\Delta E_0}{E_0}$	0.36	0.29

3. Le chant imaginaire produit le même effet que le chant réel.

Tableau 4

t	10	12	13.5	16	20
E_0	147	132	125	100	147
		Chant imaginaire $do_2 \rightleftarrows do_3$ 3 fois	Chant imaginaire $do_2 \rightleftarrows do_3$ mesures pendant le chant		

4. Les valeurs de E_0 mesurées après le chant de quelques phrases musicales montrent non seulement l'influence du son, mais en même temps l'effet des humeurs, qui dépendent de ces phrases.

On peut même parfois obtenir des effets contraires, c'est-à-dire l'augmentation de E_0 sous l'influence du chant.

La joie produit p. e. l'augmentation de E_0, la tristesse donne la diminution de E_0.

Ces effets ne sont pas encore suffisamment étudiés et nous prolongeons nos expériences dans cette direction.

5. Nous voyons donc que dans tous les cas du chant simple, réel ou imaginaire, on observe la diminution de la valeur limite E_0 de la sensibilité.

Académie des Sciences de l'URSS.
Institut A. M. Gorky de médecine expérimentale.
Moscou.

Manuscrit reçu le 4. VII. 1937.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

PHYSICAL CHEMISTRY

KINETICS OF WETTING AND LINEAR CORROSION OF METALS IN POLYPHASE SYSTEMS: METAL-LIQUID-LIQUID AND METAL-LIQUID-GAS. IV

By D. I. MIRLIS*

(Communicated by V. A. Kistjakovskij, Member of the Academy, 2. VI. 1937)

In one of our previous papers([1]) it was shown that, on introducing surface-active substances (e. g., oleic acid) into a non-polar hydrocarbon phase (benzene), these substances being chemically fixed in the adsorption layer on a metal, the initial value of the contact angle of a drop (3 p. c. aqueous solution of NaCl), which corresponds to the intrinsic hydrophobity of the metal (iron in particular), remains almost unchanged, and even somewhat increases with time, especially in the event of a possible reaction between the fatty acid and the products of corrosion.

The object of the present investigation was the study of the influence of the length of the hydrocarbon chains of saturated fatty acids, distributed in two liquids of different polarities (water-benzene), on the kinetics of selective wetting and on the effect of selective linear corrosion of iron (along the three-phase boundary line and within each phase separately) in equilibrium systems metal-liquid-liquid as well as under the conditions of polyphase contact metal-liquid-gas.

Among the data available in the literature, which are still essential for the further development of the present study, we may mention the papers by academician A. N. Frumkin([2]) and his school on the electric properties of surface layers in presence of fatty acids, the studies of P. A. Rehbinder([3]) and his school relating to the investigation of adsorbed layers of surface-active substances on metals and minerals in the processes of wetting and flotation, and finally the papers by D. L. Talmud([4]) and his co-workers on the mechanical properties of adsorbed layers and on the phenomenon of linear adsorption. Moreover, a paper by J. Walpert([5]) is of some interest, concerning the study of the corrosion of iron in homogeneous aqueuos solutions of H_2SO_4 in presence of individual members of the homologous series of fatty acids.

In practice, one is frequently confronted with the cases of corrosion of metals under the conditions of polyphase contact (metal-liquid-liquid and metal-liquid-gas) in presence, on a level with other compounds, of fatty acids.

---

* E. P. Litvinova, Senior Laboratory Assistant, participated in the experiments.

This particularly applies to the petroleum industry in which it is customary to store liquid hydrocarbon fuel (cracking benzines, press distillates, etc.) in special iron tanks. The aqueous phase is usually formed in the latter as a result of the separation of water which is present in benzine, especially after alkalization*. The aqueous phase, however, is frequently formed artificially—in the shape of the so-called «water bedding»**.

The solid products of corrosion, which are due to the action of the aggressive vapours of hydrocarbon fuels on the tank lid, full down to the bottom and form a system: Fe-non metallic solid-liquid. This system causes local destruction of the bottom of the tank. The significance of the polyphase contact in the processes of the corrosion of metals has been discussed in some papers by academician V. A. Kistjakovskij([6]). The same papers show the role of polyphase contact in the cases of corrosion encountered in the chemical and petroleum industries. In the light of the above considerations, our own studies ([7]) may also be regarded as being of great interest. The acids of the fatty series (formic, acetic propionic, butyric, etc.) are usually formed, on a level with other acids and aldehydes, as a result of spontaneous oxidation([8]) of the unsaturated compounds that are present in liquid hydrocarbon fuels. However, together with organic acids, liquid hydrocarbon fuels, especially the press distillates and cracking benzines, also contain a large number of sulphides. The combined aggressive action of the above substances on metal tanks (under the conditions of polyphase contact) involves enormous losses of metal, as a result of corrosion, as well as losses of fuel. It was the elucidation of the relative aggressive action of each of the individual components of benzine that constituted the object of this investigation—a study of the action of individual fatty acids on metals under the conditions of polyphase contact.

The self-important theoretical significance of the questions raised in this investigation is also evident.

Experimental

As in the previous investigations, the method used in studying the kinetics of wetting and linear corrosion in polyphase systems was that described in our first communication([1]). Using this method, the following three-phase equilibrium systems*** were investigated under the conditions of selective wetting: 1) Fe—norm. aq. sol. of H.COOH—benzene, 2) Fe—norm. aq. sol. of $CH_3.COOH$—benzene, 3) Fe—norm. aq. sol. of $CH_3.CH_2.COOH$—benzene and 4) Fe—norm. aq. sol. of $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$—benzene.

The results obtained in measuring the kinetics of wetting, $B_{12} = f(\tau)$, are given in Table 1 in which Θ_{12} denotes the contact angle of wetting, and $B_{12} = \cos \Theta_{12}$.

On examining the data of Table 1 and the corresponding graph**** (see Fig. 1) it will be seen that the aggressiveness, with respect to the metal, of the fatty acids studied dwindles down as their hydrocarbon chain increases in length. Under the above conditions, the most aggressive member of the series is formic acid which possesses the highest degree of dissociation, whilst the least aggressiveness is exhibited by butyric acid owing to its

---

* Alkalization with soda and lime is practised in order to diminish the aggressive action of hydrocarbon fuels on the metal parts.

** Water bedding, i. e. a water column 1—2 metres high, is used to prevent losses of fuel in tanks due to leakage.

*** The composition of the iron used was as follows: 0.047% Si, 0.01% S, 0.15% Mn, 0.01% C and 0.011% P.

**** Nearly analogous curves were obtained for Armco iron.

Table 1

Time in minutes	Fe—aq. sol. of H.COOH—benzene		Fe—aq. sol. of CH_3.COOH—benzene		Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2$. .COOH—benzene		Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.CH_2$. COOH—benzene	
τ	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}
0	46	+0.695	74	+0.276	102	−0.208	118	−0.469
3	38	+0.788	—	—	—	—	—	—
5	36	+0.809	70	+0.342	97	−0.122	116	−0.438
9	31	+0,857	52	+0.616	90	0.000	114	−0.406
17	27	+0.914	46	+0.695	90	0.000	114	−0.406
34	19	+0.945	41	+0.755	88	+0.035	114	−0.406
64	16	+0.961	32	+0.848	83	+0.122	114	−0.406
124	11	+0.981	29	+0.875	74	+0.276	114	−0.406
199	—	—	23	+0.920	69	+0.358	114	−0.406
24 hours	—	—	—	—	57	×0.544	114	−0.406

lower degree of dissociation, and because of the fact that the chemically fixed adsorption layer which inhibits the process of corrosion on the metal(9) is stronger in the case of butyric acid.

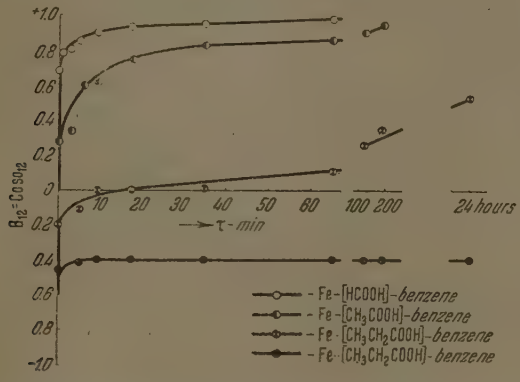


Fig. 1. Effect of the length of the hydrocarbon chains of fatty acids on the kinetics of selective wetting and linear corrosion of iron in polyphase systems Fe—aq. sol. of R·COOH—benzene.

It follows that this graph mainly illustrates the processes which take place in the aqueous phase as well as at the interface. An examination of the iron plates which had been subjected to corrosion showed that the effect of selective linear corrosion at the phase boundary also decreases according as the hydrocarbon chain is increased in length.

In this investigation, along with the method of studying corrosion by measuring the contact angle of wetting, which, for the sake of brevity, will subsequently be referred to as the «micro-method», the author used another method—the «macro-method», the precision of which was improved by him in 1935. This method may be described as follows: a length of iron wire, 6 mm in diameter, was cut into rods 100 mm long. Each of them was trimmed by a turning lathe, a layer 1.5—2 mm thick being removed from the surface of the rods in order to eliminate the corrosion centres, whereupon each rod was cut in half to be subsequently coupled

Fe—aq. sol. of R·COOH—benzene and Fe—aq. sol. of R·COOH—air	Mean loss in weight of iron in mg per 8 days (Δm)		Mean loss in weight of iron in mg per cm² of the surface $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$		Relative value of corrosion in %	
Equilibrium systems	Aq. phase	Benzene phase	Aq. phase	Benzene phase	Aq. phase	Benzene phase
Fe—aq. sol. of H.COOH—benzene . .	56.7	30.2	18.0	9.6	100	100
Fe—aq. sol. of CH_3. COOH—benzene . . .	12.0	94.0	3.8	29.9	21.0	310
Fe—aq. sol. of CH_3. CH_2. COOH—benzene . . .	7.8	154.0	2.4	49.0	14	510
Fe—aq. sol. of CH_3. CH_2 CH_2.COOH—benzene .	1.4	39.0	0.4	12.3	2.0	120
Fe—aq. sol. of H.COOH—air	28.2	19.0 (vapour phase)	8.9	6.1	100	100
Fe—aq. sol. of CH_3. COOH—air	14.8	79.8 (vapour phase)	4.7	25.4	52.4	420
Fe—aq. sol. of CH_3. CH_2.COOH—air . . .	11.4	88.6 (vapour phase)	3.6	28.2	46	460
Fe—aq. sol. of CH_3. CH_2. CH_2. COOH—air . . .	4.4	43.61 (vapour phase)	1.4	13.8	15.6	229

Table 2

Specific surface energy at interface R.COOH—benzene in ergs per cm² (σ)		Nature of iron corrosion within the individual phases and along the three-phase boundary		
Before testing Fe for corrosion	After testing Fe for corrosion	In benzene phase	In aqueous phase	Three phase boundary
34.67	34.6	Local affection in the form of small spots	Uniform corrosion over the whole sample	Strong linear corrosion at the boundary (nearly orthogonal meniscus)
26.57	28.01	Intense corrosion increasing with time. Formation of dark-brown insoluble products on metal	Continuous gray film. Corrosion begins on decrease of acid concentration	Corrosion process above the boundary in benzene phase (concave meniscus)
20.2	22.9	Drops of aq. phase on Fe uniformly distributed along the boundaries of crystallites. Corrosion mainly proceeds along these boundaries, followed by formation of soluble products coloring the solution	Continous gray film. Corrosion begins on decrease of concentration of acid as a result of the latter diffusing into the benzene phase	No strictly linear corrosion. The effect is somewhat diffuse (concave meniscus)
17.10	17.40	Slow rate of corrosion. Formation of soluble products coloring the solution brown	Continuous gray film	Linear effect on the boundary practically absent
—	—	The general trend of the process of corrosion in the systems Fe—aq. sol. of R.COOH—air is the same as in the systems Fe—aq. sol. of R.COOH—benzene, though there is a difference in individual stages of the development of the corrosion process.		
—	—			
—	—			
—	—			

by means of inner thread. Before the experiments, each half of the rod was carefully cleaned with emery paper, degreased with thoroughly purified benzene (the surface tension at the benzene-water interface being $\sigma=35.1$) and weighed on an analytical balance, whereupon both halves were coupled by means of the inner thread, and the whole sample, in the form of a rod 100 mm long, was tested.

The experiments were conducted at 20°C in glass cylinders of 100 c. c. capacity. The samples were suspended on glass rods in such a way that one of the halves was immersed in a normal aqueous solution of one of the fatty acids studied, and the other was surrounded with a saturated solution of the same acid in benzene, the junction between the halves being immersed in the aqueous phase (somewhat below the interface) in which corrosion proceeds at a slower rate. The volumes of the aqueous and benzene solutions were equal.

The method described affords the possibility of recording the losses in the weight of the metal due to corrosion, in each phase separately.

Using this method, iron samples of the above composition were tested in the following equilibrium systems: 1) Fe—aq. sol. of H.COOH—benzene, 2) Fe—aq. sol. of CH_3COOH—benzene, 3) Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.COOH$—benzene, 4) Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$—benzene, 5) Fe—aq. sol. of H.COOH,—air 6) Fe—aq. sol. of $CH_3.COOH$—air, 7) Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.COOH$—air and 8) Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$—air.

After a lapse of a definite period of test, the iron rods were removed from the reaction medium, unscrewed, cleaned of the products of corrosion and weighed.

The results of the tests are given in Table 2.

On comparing the data of Tables 1 and 2 it will be noticed that the results of these two independent methods reveal the same tendency, viz.: the corrosion of iron in the aqueous phase of the polyphase systems metal-liquid-liquid and metal-liquid-gas is reduced as the hydrocarbon chain increases in length. As regards the corrosion of iron in the hydrocarbon phase of the systems metal-liquid-liquid as well as in the vapour phase of the systems metal-liquid-gas, here the effect is enhanced as the number of carbon atoms in the series of fatty acids increases (butyric acid being an exception). The character of selective linear corrosion along the three-phase boundary bears a direct relation to the surface energy of the electrolyte distributed among the two phases. I. e., the higher the surface energy of the solute, the more manifest is the effect of selective linear corrosion, and, conversely, the lower the surface energy of the solute, the less pronounced is this effect (see Fig. 2, *a* and *b*).

Among the data given above, those relating to the phenomenon of corrosion of iron observed by the present author in the hydrocarbon phase of the system containing propionic acid deserve to be singled out because this phenomenon may help us in elucidating the general mechanism of corrosion in a hydrocarbon medium. In the benzene phase containing propionic acid, uniformly spaced drops of the aqueous phase are formed over the whole surface of the metal immersed. These drops are very firmly arrested on the metal surface for a very long period of time (up to one year). The solution of the benzene phase assumes a dark brown colour owing to the products of corrosion dissolved in it. Subsequently these products diffuse into the aqueous phase. As regards the drops of the aqueous phase arrested on the metal surface, these remain colourless. The metal surface which has undergone corrosion in the hydrocarbon phase exhibits, after cleaning, a beautiful pattern of stripped crystallites with clearly expressed selective linear corrosion along the boundaries of the crystallites (see Fig. 3). In connection

with the phenomenon just described, the studies of E. Pietsch and his co-workers([10]) acquire great interest.

Conclusions

1. It has been shown that the effect of selective linear corrosion of iron along the three-phase boundary line in equilibrium systems Fe—aq. sol. of R.COOH—benzene and Fe—aq. sol. of R.COOH—air is both reduced

a *b*

Fig. 2. Selective linear effect on iron along the three-phase boundary after corrosion in equilibrium systems: *a* Fe — aq. sol. of H·COOH — benzene; *b* Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$—benzene.

Fig 3. (different magnifications). Selective linear effect along the boundaries of crystallites on iron after corrosion in the equilibrium system Fe — aq. sol. of $CH_3.CH_2.COOH$ — benzene.

and altered qualitatively according as the hydrocarbon chain is increased in length in the series of fatty acids.

2. It has been proved experimentally, using two independent methods, that the corrosion of iron in the aqueous phase of the polyphase systems Fe—aq. sol. of R·COOH—benzene is reduced as the length of the hydrocarbon chain increases in the fatty acid series (H·COOH, CH_3·COOH, $CH_3.CH_2.COOH$, $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$).

3. It has been experimentally established that the corrosion of iron in the benzene as well as gaseous phases of polyphase sytems is enhanced on passing from the lower to the higher members studied of the homologous series of the fatty acids. Butyric acid, however, presents an exception which may probably be explained by the formation of a more firmly chemically-fixed adsorbed layer of butyric acid on the metal.

4. A new phenomenon has been detected on iron in the hydrocarbon phase of the equilibrium system Fe—aq. sol. of $CH_3.CH_2.COOH$—benzene: after a lapse of a certain induction period, small drops of the aqueous phase are found to be uniformly distributed along the boundaries of the crystallites where the process of corrosion is mainly localized. This is accompanied by the

ormation of corrosion products soluble in both phases. The phenomenon just described may be schematically accounted for as follows: as a result of corrosion produced by the «aggressor» which arrives from the aqueous phase and is at first adsorbed on the metal, the nature of the metal surface is altered, in the direction of its hydrophilization, along the boundaries of the crystallites. This produces the inversion of selective wetting and the «suction» of water from the aqueous phase along these boundaries, this water subsequently disintegrating into small drops.

Colloid-Electrochemical Institute
of the Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
2. VI. 1937.

REFERENCES

[1] D. I. Mirlis and P. A. Rehbinder, C. R. Acad. Sci. URSS, vol. III, No. 3 (1936). [2] A. N. Frumkin, ZS. f. phys. Chem., **109**, 34 (1924); **111**, 190 (1924); **116**, 485 (1925); сборн. работ по чистой и прикл. химии № 2, 3, 4, 5; Ergebnisse d. exakt. Naturw., **7**, 233 (1923); ЖФХ, V, 2—3 (1934). [3] P. A. Rehbinder, Bull. Ac. Sci. URSS, No. 5 (1936). [4] Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер, Поверхностные явления (1934). [5] J. Walpert, ZS. f. physik. Chem., A 151, 219 (1930). [6] V. A. Kistjakovskij, C. R. Ac. Sci. URSS, p. 239 (1941); Trans. of the June Session Ac. Sci. (1932); сборник трудов по коррозии, стр. 7—16 (1935). [7] A. N. Strelnikov and D. I. Mirlis, Bulletin Acad. Sci. URSS, No. 10 (1934); D. I. Mirlis, C. R. Ac. Sci. URSS, vol. XIV, No. 9 (1937); Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис и Ф. М. Шемякин, ЖФХ, т. IX, I (1937). [8] Morrell Dryer, Lory a. Egloff, Ind. Eng. Chem., 26, Nos 5, 6, 8 (1934). [9] П. А. Ребиндер и К. П. Ребиндер, ЖФХ, т. I, вып. 2 (1930). [10] E. Pietsch, B. Grosse-Eggebrecht a. W. Roman, ZS. f. phys. Chem., A 157, 360—380 (1931); E. Pietsch u. Josephy, ZS. f. Elektrochemie, **37**, 823 (1931).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

CHEMIE

ÜBER DIE LÖSLICHKEIT DER EDELMETALLE BEI HOHEM DRUCK

Von V. G. TRONEV und C. M. BONDIN

(Vorgelegt von N. S. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 28. VI. 1937)

II. AUFLÖSUNG VON GOLD IN ZYANIDEN BEI LUFTDRUCK

In der ersten Mitteilung über die Löslichkeit der Edelmetalle bei Luftdruck wurde gezeigt, dass sogar solche schwerlösliche Metalle wie Iridium und Rhodium in Salzsäure bei Luftdruck löslich sind. Der Einfluss des Drukkes führt, wie gezeigt wurde, offensichtlich zu einer Beschleunigung der Prozesse, die bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken mit geringer, zuweilen praktisch unmerklicher Geschwindigkeit verlaufen. Es ist daher natürlich zu erwarten, dass in vielen Prozessen der Auflösung, die unter der Teilnahme von Sauerstoff verlaufen, die Anwendung von hohen Luftdrucken die Reaktionen beträchtlich beschleunigen kann. So ist z. B. von uns gezeigt worden, dass sogar ein solcher Prozess wie die Oxydation von Sulfiderzen zu Sulfaten bei Luftdruck mit merklicher Geschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen verlaufen kann. Umsomehr sollte man einen bedeutenden Einfluss des Luftdrucks auf den Auflösungsprozess des Goldes in Zyanidlösungen erwarten, da bekanntlich eine Konzentrationserhöhung des Sauerstoffs in der Zyanidlösung diesen Prozess sehr beschleunigt. In letzter Zeit versuchte man in Süd-Afrika erhöhten Luftdruck zur Bereicherung der Zyanidlösungen mit Sauerstoff bei der Entziehung des Goldes aus den Erzen anzuwenden. Diese Methode wird von Plaksin und Sefirow(1) an Golderzen der Sowjetunion einer Prüfung unterzogen.

Im Zusammenhange mit der erwähnten Möglichkeit der Anwendung von hohem Luftdruck in der Praxis der Goldentziehung aus Erzen mit Zyanidlösungen, halten wir es von Interesse, über die Ergebnisse der von uns im Jahre 1936 begonnenen Versuche über die Auflösung von Gold in Kaliumzyanidlösungen bei hohem Luftdruck (von 1 bis 100 atm.) Mitteilungen zu machen, und eine Reihe von Fragen theoretischen Charakters zu erörtern, deren Lösung Hinweise auf die optimalen Bedingungen bei der praktischen Anwendung der Hochdruckmethode in der Gold-Platin-Industrie geben kann.

1. Über den Mechanismus der Sauerstoffwirkung bei der Goldauflösung in Zyanidlösungen

Zweifellos bringt die Gleichung von Elsner(2),

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O = 4KAu(CN)_2 + 4KOH,$$

nicht das wesentliche des Prozesses, der bei der Goldauflösung in Zyanidlösungen abläuft, zum Ausdruck. Die Versuche von Maclaurain(3) u. a., die

Existenz stöchiometrischer Verhältnisse der reagierenden Stoffe in diesem Prozesse nachzuweisen, führten zu keinen überzeugenden Resultaten. Im Gegenteil, viele Forscher, insbesondere Julian u. Smart[4]), konnten zeigen, dass der Sauerstoff nicht unmittelbar am Prozess teilnimmt, sondern nur als Depolarisator, indem er den Wasserstoff von der Kathodenoberfläche des lokalen Elements befreit, das von der Goldelektrode und irgendeiner Komponente des Erzes gebildet wird.

Allerdings ist die Frage über die Ausscheidung des Wasserstoffs nach der Gleichung von Macarthur[5])

$$2Au + 4KCN + H_2O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2$$

auch nicht genügend klar und bedarf einer Bestätigung. Nichtsdestoweniger ist die Frage nach der Rolle des Sauerstoffs offenbar so zu lösen, dass der Sauerstoff als Depolarisator wirkt und folglich nur indirekt am Prozesse teilnimmt. Eines der wohl am besten dem Mechanismus der Goldauflösung entsprechenden Schemata ist die Gleichung von Bodländer[6]):

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2,$$
$$2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH.$$

Dieses Schema wurde von dem Autor durch den Nachweis von bis zu 70% H_2O_2 bei der Auflösung von Au in KCN, sowie durch die Versuche von Andreew[7]) bestätigt, welcher bei Hinzugabe von Wasserstoffsuperoxyd eine Beschleunigung der Goldauflösung bis zu einer bestimmten H_2O_2-Konzentration beobachtete, nach welcher eine Verzögerung des Prozesses beginnt, infolge der Bildung einer Oxydhaut auf der Goldoberfläche (nach Andreew) oder als Folge einer Übersättigung der hypothetischen Legierung aus Gold und Sauerstoff [nach Reichinstein[8])].

Auf jeden Fall versuchte keiner der Autoren, ausser Reichinstein, dessen Hypothese sich auf die Ergebnisse von Andreew stützt und ungenügend begründet ist, die Frage nach der Existenz einer optimalen Sauerstoffkonzentration zu stellen, die zur maximalen Auflösungsgeschwindigkeit des Goldes in Zyaniden notwendig ist.

Die Anwendung von Hochdruck kann Hinweise sowohl zu dieser Frage, als auch zu der Frage über den Prozessmechanismus geben, welcher unserer Meinung nach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\text{I. } Au + 2CN' + H_2O = Au(CN)_2' + OH' + H$$
$$\text{II. } 2H + O = H_2O.$$

Bekanntlich findet das erste Stadium bei sehr langsamer Auflösung des Goldes in Zyaniden statt, die überhaupt keinen Sauerstoff enthalten. Man kann berechnen, dass ohne Sauerstoffmitwirkung der Auflösungsprozess nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht geht, das durch die Potentiale oder freien Energien der rechten und linken Seite der Gleichung (I) bestimmt wird. So erhalten wir beim Gleichgewicht

$$0.611 - 0.80 - 0.058 \log \frac{[OH'][Au(CN)_2']}{[CN']^2} = 0$$

$$\text{oder} \quad \frac{[OH'][Au(CN)_2']}{(CN')} = 0.00052,$$

wenn das Potential E_{Au} von Au in der Lösung von $Au(CN_2)'$ und CN'

$$E_{Au} = 0.61 - 0.058 \log \frac{[Au(CN)_2']}{[CN']^2},$$

und die elektromotorische Kraft, die zur Ausscheidung des Wasserstoffs nötig ist, angenommen wird zu $0.80+0.058 \log [OH']$.

Nehmen wir weiter an, dass $[OH']=[Au(CN)_2']$; dann erhalten wir

$$\frac{[Au(CN)_2']}{[CN']} = \sqrt{0.00052} = 0.0228.$$

Man kann also in 1 l einer 0.01*n* KCN-Lösung ohne Zutritt des Sauerstoffs nur 0.057 g Gold lösen, ganz zu schweigen von der geringen Geschwindigkeit dieses Prozesses bei Annäherung an das Gleichgewicht.

Wenn man die Versuche in einer Stilckstoffatmosphäre unter Druck ausführt, so ist, wie später gezeigt wird, die Auflösungsgeschwindigkeit des Goldes sehr gering. Sie wird offenbar durch das langsamste Stadium des Prozesses (II) — die Depolarisation—bestimmt und schliesslich durch die Diffusionsgeschwindigkeit und die Konzentration des Sauerstoffs als Depolarisator.

Mit der Luftdruckzunahme kann man eine solche Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung erreichen, wo die Diffusions- und Depolarisationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit des gesamtem Prozesses der Goldauflösung nicht beschränken werden.

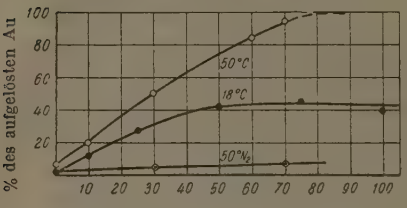
Von diesem Standpunkte aus gestattet eine Erhöhung des Luftdrucks, indem sie die Diffusion beschleunigt und diesen Faktor bei der Erreichung der optimalen Sauerstoffkonzentration in der Lösung eliminiert, solche Bedingungen für die Goldauflösung zu schaffen, wo die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses durch die Geschwindigkeit des Stadiums I bestimmt wird, d. h. durch die Geschwindigkeit der $Au(CN)_2'$-Ionenbildung. Die weiter unten angeführten Versuche zeigen, dass erstens eine Grenze der Sauerstoffkonzentration existiert, jenseits welcher die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses auf jeden Fall nicht wächst, und dass zweitens bei der optimalen Sauerstoffkonzentration in der Lösung dieselben Gesetzmässigkeiten bezüglich des Einflusses der Temperatur und der KCN-Konzentration vorliegen, wie sie auch bei Atmosphärendruck zu beobachten sind.

2. Einfluss des Druckes auf die Lösungsgeschwindigkeit von Au in KCN

Es wurde dieselbe Arbeitsmethode benutzt, wie sie in unseren vorhergehenden Mitteilungen über die Verdrängung der Edelmetalle durch Wasserstoff unter Druck([9]) und über die Löslichkeit der Platinmetalle bei Luftdruck([10]) beschrieben ist. Als Material dienten 1%-ige KCN-Lösung und pulverförmiges Gold, das durch Wasserstoff aus $HAuCl_4$-Lösungen verdrängt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle und in der Abbildung Fig. angeführt.

Wie aus den angeführten Daten hervorgeht, nimmt die mittlere Lösungsgeschwindigkeit, die durch den Prozentsatz des aufgelösten Goldes in 100 cm^3 der KCN-Lösung nach 1 Stunde ausgedrückt wird, mit der Druckerhöhung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 50°C zu. In beiden Fällen hat die Kurve einen Knick, der offenbar den Augenblick charakterisiert, wo die optimale Sauerstoffkonzentration erreicht ist, die die maximale Lösungsgeschwindigkeit sichert. Bei 18° ist diese optimale Sauerstoffkonzentration bei einem Luftdruck von 50 atm. erreicht, was bei vollständiger Sättigung der Lösung mit Sauerstoff ungefähr 225 mg O_2 auf 100 cm^3 Lösung ausmacht. Diese O_2-Konzentration übertrifft bedeutend diejenige Sauerstoffmenge, welche zur Überführung der verwendeten Goldeinwage in die Lösung (auf 1 g Au kommt nach des Elsnerschen Gleichung 40 mg O_2) notwendig ist.

Bei weiterer Druckerhöhung bis zu 75 und 100 atm. ändert sich dieLösungsgeschwindigkeit des Goldes fast gar nicht, was auf die Existenz einer optimalen Sauerstoffkonzentration in der Lösung hinweist.



Einfluss des Luftdruckes auf die Lösungsgeschwindigkeit von Au in KCN.

Versuchsbedingungen; Au-Einwage—1 g; Versuchsdauer—1 Std.; Volumen der 1%-igen KCN-Lösung—100 cm³; Durchmischungsgeschwindigkeit—500 Umdrehungen pro Min.

Versuchsnummer	Temperatur	Luftdruck, atm	Prozentsatz des Au, das nach 1 Std. in Lösung geht
1	18°	1	3.7
2	18°	10	11.6
3	18°	25	27.0
4	18°	50	41.2
5	18°	75	46.0
6	18°	100	40.1
7	50°	1	5.3
8	50°	10	20.0
9	50°	30	50.7
10	50°	60	84.0
11	50°	70	95.0

Bei 50° C wird die optimale Sauerstoffkonzentration in der Lösung bei bedeutend höherem Drucke erreicht, da bis zu 70 atm. kein merklicher Knick der Kurve zu beobachten ist, und die Lösungsgeschwindigkeit des Goldes in Abhängigkeit vom Druck sich fast geradlinig ändert.

Die Erhöhung der Druckgrenze bei höherer Temperatur zur Erreichung der optimalen Lösungsgeschwindigkeit steht aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Abnahme der Löslichkeit des Sauerstoffs bei erhöhter Temperatur im Zusammenhang. Daher ist zur Erreichung der optimalen O_2-Konzentration in der Lösung ein um so höherer Luftdruck nötig, je höher die Temperatur ist. Als Beweis dafür, dass vor Erreichung einer bestimmten Grenze die O_2-Konzentration in der Lösung die Lösungsgeschwindigkeit des Goldes bestimmt, können unsere Versuche in der Stickstoffatmosphäre dienen, deren Resultate in der Fig. angeführt sind. Wie aus der Figur ersichtlich ist, ist in Anwesenheit von Stickstoff die Lösungsgeschwindigkeit des Goldes in KCN sehr gering und hängt fast gar nicht vom Stickstoffdruck ab. Folglich existiert bei jeder Temperatur und offenbar für jede KCN-Konzentration ein Optimum der Sauerstoffkonzentration, vor dessen Erreichung die Lösungsgeschwindigkeit des Goldes stark vom Luftdruck abhängig ist und nach dessen Erreichung der Luftdruck die Lösungsgeschwindigkeit nicht verändert.

Laboratorium für hohe Drucke.
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 28. VI.1937.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Плаксин и Зефиров, Советская золотопромышленность, № 2, стр. 69 (1937). [2] Elsner, Jurn. Pract. Chem., **37**, 333 (1846). [3] Maclaurain, Journ. Chem. Soc., **63**, 724, 1893; **67**, 199 (1895). [4] Julian, Smart u. Allen, Cyaniding Gold a. Silver Ores, London (1921). [5] Macarthur, J. Soc. Chem. Ind., **9**, 267 (1890). [6] Bodländer, Ber., 36, 3933, 1903; Z. angew. Chem., 583 (1896). [7] Андреев, Z. Elektroch., **17**, 667 (1913). [8] Reichinstein, Z. Elektroch., **17**, 672 (1913). [9] Tronev, Bull. Acad. Sci. URSS, sér. chim., № 2 (1937). [10] Tronev, C. R. Acad. Sci. URSS, XV, № 9 (1937).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVI, № 5

GENETICS

A STUDY OF HERMAPHRODITE HEMP FOUND IN FIELD CROPS

By L. P. BRESLAVEC and E. ZAUROV

(Communicated by N. I. Vavilov, Member of the Academy, 15. V. 1937)

The experimental production of hermaphrodite flowers and of entire hermaphrodite inflorescences on the hemp plant by means of a shortened day and of X-rays, induced us to search for such forms in nature (among wild hemp) and in field crops.

It is already a fact of long standing that, parallel with the existence of pure male and pure female plants, the hemp has also monoecious plants. Autenrith([1]) mentions this phenomenon. Brown([2]) describes monoecious forms of the hemp plant, on which individual male flowers occur on female plants, or even purely male shoots on the lower parts of the stem of a female plant. He also succeeded in discovering two hemp plants on which the male and female flowers were distributed in such a manner that the lower part of each shoot, sometimes up to half the shoot, bore male flowers, whilst the whole upper part carried female flowers. Masters([5]) observed the occurrence of hermaphrodite flowers in the hemp. Holuby([4]) showed that monoecious plants are more frequent in some regions than in others. He also pointed out the role played by genetical predisposition of forms to this phenomenon.

Extensive work has been carried on since recently in different parts of the USSR with a view to separating out and selecting hermaphrodite forms of the hemp plant. The junior author of this paper is engaged in such work at the zonal station of the «Novolubinstitut» in the Kirghiz Republic([3]). In the field crops of Italian hemp, he separated a series of forms both monoecious and with hermaphrodite flowers. Some of these plants were so interesting that it was decided to prepare them for the collection. This is the reason why copper sulphate was used for fixing. But, as the senior author was interested in the development of hermaphrodite flowers of the hemp plant, he made the attempt of utilizing the material fixed in such a primitive manner. The copper sulphate had been taken in such a strong solution that its green crystals formed between the flowers. After prolonged washing in running water, all the crystals were eliminated, and the inflorescences were then transferred in the usual manner into paraffin. They were then cut into sections of 12 microns and stained with haemotoxylin.

It is very interesting from the standpoint of cytological technique that such a primitive fixation proved to be fully adequate for the preservation of not only the morphological structures, but also of the reduction division details. The chromosome number could be counted quite well in the 1st metaphase, and excellent figures of the early prophase were observable. This circumstance facilitated our work very much, for we were afraid that the absence

of clear cytological figures would result in a somewhat vague idea of the different elements of the ovary and the anther.

Examinations under the microscope at a magnification of 40 show that the so-called hermaphrodite hemp is essentially, in the majority of cases, a monoecious hemp, for its inflorescences contain female flowers alongside

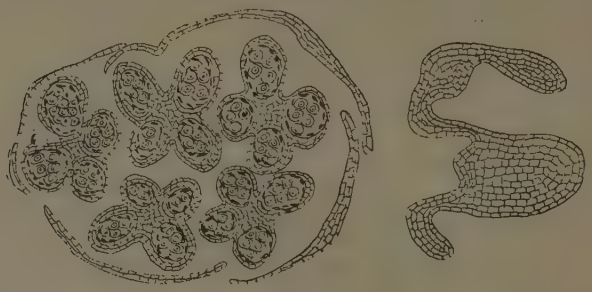


Fig. 1. Female and male flowers on one branch.

of the male ones (Fig. 1). Such an arrangement of the flowers of different sexes does not hinder the female flowers from producing quite healthy embryos, as shown in Fig. 2. This embryo has attained a large size but bears no traces of decay. We are therefore justified in assuming that it could have developed into a normal plant.

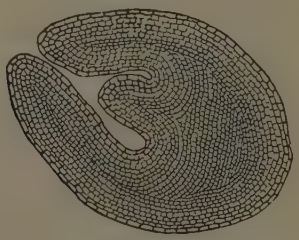


Fig. 2. A fully developed embryo from a unisexual hemp plant.

Fig. 3. Abnormal anther. One pollen-sac of the anther converted into an ovule.

It is, however, possible to observe, parallel with such flowers, distinctly differentiated as regards sex, all the gradations from unisexual flowers to hermaphrodites. One such transitional form is a male flower one anther of which is furnished with three pollen-sacs, with pollen mother-cells of a normal appearence, whilst the fourth sac is converted into a typical ovule (Fig. 3).

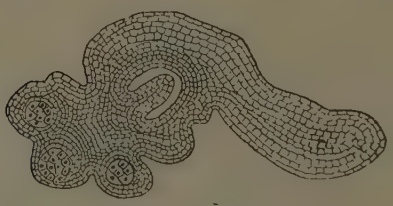


Fig. 4. Abnormal anther. One pollen-sac of the anther converted into an ovule and the wall of the anther elongated after the fashion of a stigma.

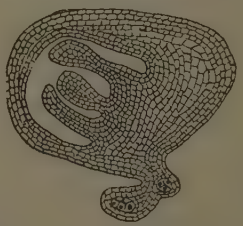


Fig. 5. Abnormal anther. Two pollen-sacs of the anther converted into an ovule.

Part of the wall of an anther taken from another flower has assumed the form of a stigma, while the remaining three pollen-sacs are filled with almost mature pollen grains (Fig. 4). Sometimes, the building up of the ovule takes as much as two sacs (Fig. 5). Finally, the whole anther may be converted into the ovule (Fig. 6-a and b).

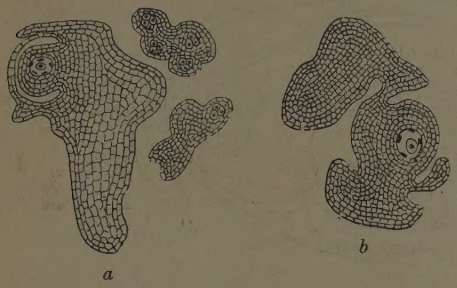


Fig. 6. The entire anther converted into an ovule.

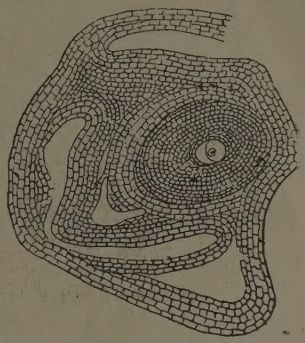


Fig. 7. The anther converted into an ovule contains a perfectly developed egg-cell.

It is a most interesting fact that usually only one anther is involved in such a process, the remaining four being quite normal.

All the above-described changes cannot be regarded as mere monstrosities imitating the female flowers and being of no importance for the further development of the flower.

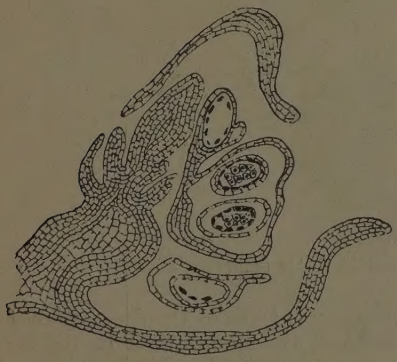


Fig. 8. Longitudinal section of a hermaphrodite flower.

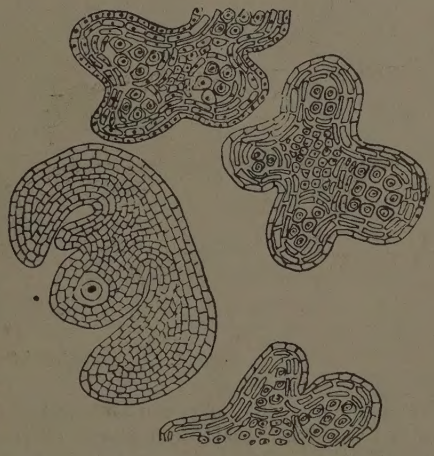


Fig. 9. Cross-section of a hermaphrodite flower, under great magnification.

The further growth and development of such a modified anther leads to the formation of normal female and male sexual products. A fully normal egg-cell develops in the enlarged ovule (Fig. 7), whilst all the three pollen-sacs of the remaining part of the anther contain entirely normal pollen mother-cells.

The flowers described by us represent a transition to true hermaphrodite flowers, in which the both ovules and anthers develop simultaneously (Fig. 8).

The cross-section of a more developed hermaphrodite flower displays a normal ovule with the large mother-cell of the embryo-sac with normal anthers containing mature pollen. These anthers surround the ovule in a large semicircle (Fig. 9). Such hermaphrodite flowers can produce entirely normal em-

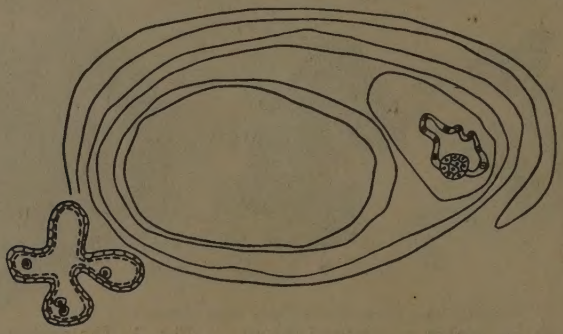


Fig. 10. Development of the embryo in a hermaphrodite flower: *a*—embryo, *b*—endosperm, *c*—anther.

bryos, as shown in Fig. 10, where we see a small embryo composed of a few cells, and Fig. 11, showing a multicellular embryo surrounded by a well developed endosperm.

This brief investigation shows that the changes in the sexual structure of the hemp flowers do not lead to a complete loss of the power of reproduction

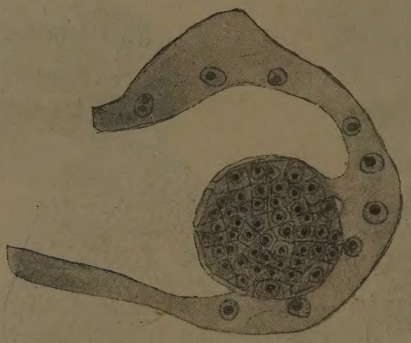


Fig. 11. Cross-section of a multicellular embryo.

by means of seeds, as could be inferred from observations of the development of the various transitional forms of flowers from the monosexual to the bisexual state.

These data enable us to understand the excellent results shown by the selection of hermaphrodite lines from the hemp population of field crops.

Received 15. V. 1937.

REFERENCES

[1] H. Autenrith, Disquisitio quaestionis academicae de discrimine sexuali jam in seminibus plantarum dioicarum apparente (1821). [2] Braun, Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforsch. Freunde zu Berlin, Botanische Zeitung, 13, p. 128 (1873). [3] Л. П. Бреславец, Бюллетень Об-ва исп. природы, отд. биологии, 45 (3), 182—189 (1936). [4] I. Holuby, Cannabis sativa monoica. Österr. Bot. Zeitschr., 28, p. 367 (1878). [5] Masters, Vegetable Teratology, London (1879).

PRIX D'ABONNEMENT

Un an — 36 livraisons . . . . . $ 15
Six mois — 18 livraisons . . . $ 7.50
(Séparément $ 0.50 le numéro)
«Nouvelle Série» pour 1933 — 6 livraisons . . . $ 2
«Nouvelle Série» pour 1934 — l'année complète épuisée; volume III (9 livraisons) et volume IV (9 livraisons) en vente à $ 3 le volume.

URSS — Mezhdunarodnaja Kniga, 18, Kuznetskij Most, Moscou (Compte courant n° 263 Banque d'Etat de l'URSS, 12, Neglinnaja, Moscou).
NORTH and SOUTH AMERICA — BOOKNIGA CORPORATION. 255 Fifth Avenue. New York, N. Y.
GREAT BRITAIN — W. H. SMITH & son, Ltd. Strand House, Portugal St London, W. C. 2.
FRANCE — MESSAGERIES HACHETTE. Service Abonnements. 111, Rue Réaumur. Paris, 2e.
SUISSE — Administration du Journal „LE TRAVAIL". 39, Rue de Lausanne. Genève.
ROUMANIE — Deposit de Ziare Luvru. Calea Victoriei 30. Bucarest.
Č. S. R. — MELANTRICH, Akc. Spol. Knihkupectvi — odd. slovanskych knih. Vaclavské nam 42. Praha II. (Ucet post. spor. 20. 208).
BELGIQUE — LIBRAIRIE A.U.S. 38. Vieille Halle-aux-Blés. Bruxelles (C. C. P. 1861. 15 P. Driessen).
CHINA — AMERICAN BOOK & SUPPLY Co 841 Bubbling Well Road. P. O. Box 1798. Shanghai.
HOLLAND — J. GINSBERG. University Bookseller. Kort Rapenburg, 17. Leiden
LIETUVA — „MOKSLAS". Knygynas. Laisves Aleja, 46. Kaunas.
TURQUIE — LIBRAIRIE HACHETTE. Succursale de Turquie. 469, Avenue de l'Indépendance. Boite Postale Pera 2219. Istanbul.
POLSKA — GEBETHNER & WOLFF. Filja I. Krakowskie Przedm. 15. Warszawa.
ROSSICA. Chmielna 5. Warszawa.
KSIEGARNIA GIRSZOWSKIEGO. Zamkowa 13. Wilno.
PALESTINE — SAFRAN Co. Jaffa Rd. 36. P. O. B. 223. Haifa.
BULGARIA — T. F. TSCHIPEFF. Buchhandlung. Boulevard Dondoukoff 20/22 Sofia. (Postscheckkonto-Sofia 540).
SVERIGE — C. E. FRITZE'S Kgl, Hofbuchhandlung. Fredsgatan, 2 Stockholm.
LATVIJA — A./S. VALTERS un RAPA. Teatra iela Nr. 11. Riga (Pasta tek. rek Nr. 675)
NORGE — JOHAN GRUNDT TANUM. Tidligere Aschehougs Boghandel. Karl Johans gt. 43. Oslo.

Les «Comptes Rendus», largement expédiés à l'étranger dans les centres scientifiques les plus importants et dans les bureaux de nombreuses revues, sont le seul organe scientifique en URSS, donnant tous les dix jours un compte rendu des plus récentes données de la science soviétique.

Prix — $ 0.50